



КЕРАМИКА ИЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

В.Лысенко, д.ф.-м.н / vl@itam.nsc.ru

На установке горячего прессования из нанодисперсного порошка оксида цинка изготовлена керамика с мелкозернистой (порядка 2–5 мкм) структурой и исследованы ее свойства. Керамика из оксида цинка может использоваться в качестве мишени для магнетронного, электронно-лучевого и других методов создания прозрачных проводящих пленок. В частности, такая оптическая керамика – перспективная альтернатива традиционным монокристаллам в сцинтилляционной и в лазерной технике.

Одно из направлений нанотехнологий – создание керамики из наноразмерных порошков. При этом желательно сохранить в конечном продукте малый размер зерен, поскольку на их границах задерживается развитие дислокаций. Как следствие, чем меньше зерна и чем более развита зернистая структура, тем керамика должна быть прочнее.

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА

Для создания керамики использовался порошок оксида цинка со средним размером частиц 130 нм, полученный на установке Института ядерной физики им. Г.И.Будкера и Института теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича (ИЯФ-ИТПМ) СО РАН на базе ускорителя электронов ЭЛВ-6*. Спекание проводилось на установке Labox Sinter Land Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН методом горячего прессования с использованием спекающей искровой плазмы (Spark Plasma Sintering – SPS), когда импульсы электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок. Основным отличием SPS от традиционного прессования является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву порошка

и сохранению в значительной степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось при максимальной температуре 1100 и 1200°C (образцы 1 и 2, соответственно) и давлении 50 МПа. Режим спекания для образца 1 приведен на рис.1.

Диаметр образцов 1 и 2 – 20 мм, толщина 1,2 и 1,9 мм, плотность – 4,5 и 5,3 г/см³, соответственно. (Плотность монолита оксида цинка составляет 5,6 г/см³.) При повышении температуры спекания от 1100 до 1200°C происходила, скорее всего, возгонка цинка, поэтому цвет полученных образцов изменялся с серого на коричневый. Для получения данных о внутренней структуре образцы разделяли на фрагменты и подвергали полировке.

МИКРОТВЕРДОСТЬ ОБРАЗЦОВ И ПРЕДЕЛ ИХ ПРОЧНОСТИ НА СЖАТИЕ

Исследования микротвердости образцов с помощью микротвердомера ПМТ-3 показали, что для образца 1 этот параметр составил 1,5 ГПа, а у образца 2 он вырос до 5,2 ГПа. Правда, в образце 2 наблюдалось стеклование поверхностного слоя, но внутри него керамика оставалась обычной.

Предел прочности образцов на сжатие определялся с помощью машины Zwick/Roell Z005 (Германия) для прочностных испытаний. Для образца 1 этот предел оказался равным примерно 0,6 ГПа, а для образца 2 он был существенно меньше – 0,2 ГПа.

*Бардаханов С., Ким А., Лысенко В., Маслов Н., Номоев А., Рожин И., Труфанов Д. Структура и свойства нанокерамики на основе порошка оксида алюминия. – Наноиндустрия, 2009, №2, с.22–25.



Рис.1. Режим изготовления образца 1 ($T_{max}=1100^{\circ}\text{C}$, $P=50\text{ МПа}$)

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ

Использованный нанопорошок и полученная из него керамика имели гексагональную структуру, пространственную группу $R6_{3mc}$ (№186), размеры решетки $a=3,249\text{ \AA}$ и $c=5,206\text{ \AA}$, рентгеновскую плотность 5,723, что соответствует оксиду цинка ZnO (5,576). Для такой решетки (типа вюрцита) модуль упругости на сжатие равен 140 ГПа.

СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ

Срезы керамики 1 и 2 (рис.2) после напыления на них слоя золота исследовались в ИТПМ СО РАН

на электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU. Если для образца 1 большинство зерен керамики имело размер от 2 до 5 мкм, то для образца 2 зерна стали крупнее, и их размер составил порядка 10 мкм. В процессе горячего прессования в образце 2 в результате стеклования поверхностного слоя появились прозрачные участки.

Нагрев образца 2 проводился 14-15 мин, а образца 1 - 12-13 мин. Видимо, из-за меньшего размера зерна образец 1 по сравнению с образцом 2 получился более прочным. Возможно, для уменьшения размера зерен керамики следует сократить время нагрева и снизить максимальную

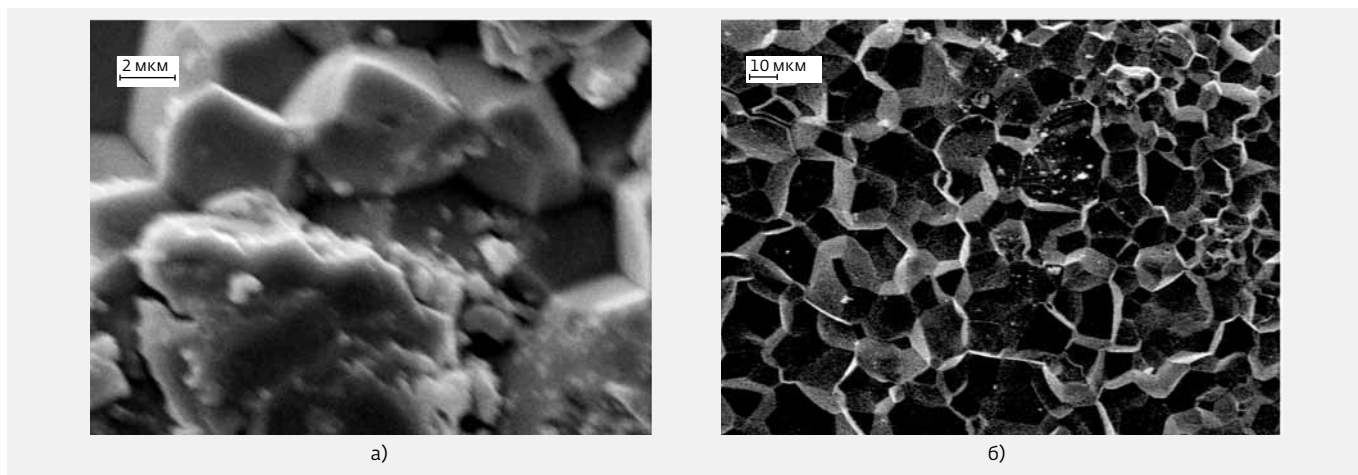


Рис.2. Сканирующая электронная микроскопия среза образцов: а – образец 1; б – образец 2



температуру. Тогда в районе $T_{\max} < 1200^\circ\text{C}$ будет наблюдаться максимум прочности на сжатие.

Таким образом, из наноразмерного порошка оксида цинка методом горячего прессования получена керамика с мелкозернистой структурой. Показано, что стеклование образцов

керамики начинается при 1200°C , что существенно ниже температуры плавления монокристаллического оксида цинка, равной 1975°C . Важно, что микротвердость полученной керамики (около 5 ГПа) и предел ее прочности на сжатие (0,6 ГПа) оказались достаточно высокими. ■

CERAMICS FROM ZINC OXIDE NANOPOWDER. PRODUCTION, STRUCTURE, PROPERTIES

V.Lysenko, DS/vl@itam.nsc.ru

Fine ceramics (about 2 - 5 microns) from nanodispersed of zinc oxide powder on hot pressing plant was produced, its properties were investigated. This zinc oxide ceramics can be used as a target for magnetron, electron beam and other methods to create transparent conductive films. In particular, this optical ceramics is a promising alternative to traditional mono crystals in scintillation and laser technology.

It is important to stress that one of the directions of nanotechnologies is the creation of nanosized ceramic powders. It is desirable to keep a small grain sizes for the final product, because they have delayed development of dislocation boundaries. As a consequence, the smaller grains and the more developed the grain structure, ceramics must be stronger.

CERAMICS SYNTHESIS FROM ZINC OXIDE NANOPOWDERS

For the creation of ceramics zinc oxide powder with an average particle size of 130 nm synthesized on the plant at the G.I.Budker Institute of Nuclear Physics and at the S.A.Khristianovich Institute for Theoretical and Applied Mechanics (INP-ITAM) of the SB of the RAS on the basis of the electron accelerator ELV-6 was used [1]. Sintering was carried out on the Labox "Sinter Land" of the M.A.Lavrentev Institute of Hydrodynamics of the SB of the RAS by hot pressing using spark plasma sintering (Spark Plasma Sintering - SPS) when the pulses of electrical current pass through prepressed powder. The main difference of SPS from the traditional pressing is bringing pulsed electric current directly to the sample which contributes to rapid heating and preservation of the powder to a large degree for microstructural parameters in the consolidated material. Pressing was carried out at the maximum temperature of 1100 and 1200°C (samples 1 and 2, respectively) and at a pressure of 50 MPa. The sintering condition for sample 1 is shown in Fig.1.

Fig.1. Condition of production of sample 1 ($T_{\max} = 1100^\circ\text{C}$, $P = 50$ MPa).

The diameters of the samples 1 and 2 are 20 mm and their thicknesses are 1.2 mm and 1.9 mm and densities are 4.5 g/cm^3 and 5.3 g/cm^3 , respectively. (The density of the monolith of zinc oxide is 5.6 g/cm^3). At elevation of the sintering temperature from 1100 to 1200°C , the most likely it was sublimation of zinc, so the color of the obtained samples changed from gray to brown. To obtain information about the internal structure the samples were divided into fragments and subjected to grinding.

MICROHARDNESS OF SAMPLES AND LIMIT OF THEIR COMPRESSION STRENGTH

The microhardness investigations of the samples by using the device Hardness PMT-3 have shown that for sample 1 this parameter was 1.5 GPa and for sample 2 it was already 5.2

GPa. However, in sample 2 it was possible to observe the glass transition effect in the surface layer, but inside of it ceramics remained normal.

Ultimate compression strength of samples was determined by machine Zwick/Roell Z005 (Germany) for the strength tests. For sample 1 this limit was about 0.6 GPa, for sample 2 it was significantly lower - 0.2 GPa.

X-RAY PHASE ANALYSIS OF THE SAMPLES

The used nanopowder and ceramics made from it had a hexagonal structure, space group $P6_3mc$ (No.186), lattice dimensions $a = 3249\text{ \AA}$ and $c = 5206\text{ \AA}$, X-ray density of 5.723 which corresponds to the zinc oxide ZnO (5.576). For such a lattice (wurtzite type) compressive modulus is 140 GPa.

STRUCTURE OF THE SAMPLES

Sections 1 and 2 of ceramics (Fig.2.a,b) after the deposition of a layer of gold on them were investigated at the ITAM of the SB of the RAS with the scanning electron microscope ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU. If for sample 1 the majority ceramic grains had a size from 2 to 5 microns, then for sample 2 the grains have become larger, and their size was about 10 microns. In sample 2 as a result of glass transition of the surface layer during of the hot pressing transparent sections appeared.

Fig.2. Scanning electron microscopy of the cut samples: a) sample 1, b) sample 2

Heating of the sample 2 was carried out for 14-15 min and of the sample 1 for 12-13 min. Apparently, due to the smaller grain size of sample 1 compared to sample 2 it was more durable. It is possible that to reduce the size of the ceramic grains it is necessary to reduce heating time and to lower maximum temperature. Then in the zone of $T_{\max} < 1200^\circ\text{C}$ it will be observed a maximum compressive strength.

Thus, from the nano-sized zinc oxide powder by hot pressing method one can produce ceramics with a fine-grained structure. It was shown that the glass transition of ceramic samples starts at 1.200°C what is significantly lower than the melting temperature of cast zinc oxide equal to 1.975°C . It is important that microhardness of obtained ceramics (~ 5 GPa) and the limit of its compressive strength (0.6 GPa) were quite high. ■

Literature