СОЗДАНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ SPS И ЕЕ СВОЙСТВА

PRODUCTION AND PROPERTIES OF CERAMICS PREPARED FROM DIOXIDE ZIRCONIUM NANOPOWDER BY SPS METHOD

В.И.Лысенко, вед. науч. сотр., д.ф.-м.н., (ORCID: 0000-0003-0209-6299), Институт теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН, г. Новосибирск / vl@itam.nsc.ru
V.I. Lysenko, Leading Researcher, Doctor of Sc. (Physics and Mathematics), (ORCID: 0000-0003-0209-6299), Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk

DOI: 10.22184/1993-8478.2020.13.1.40.43

Получено: 06.02.2020 г.

С помощью метода электроискрового спекания (SPS) на основе наноразмерного порошка диоксида циркония создана мелкозернистая (порядка 1 мкм), плотная и твердая керамика (с микротвердостью 24 ГПа).

Dense and solid fine-grained ceramics (microhardness of 24 GPa and grain size of 1 μ m) based on nanoscale zirconium dioxide powder was prepared by spark plasma sintering (SPS) method.

ВВЕДЕНИЕ

Отличия между нанокристаллическими и крупнозернистыми материалами в различных свойствах обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и особым состоянием поверхности или границ зерен в них [1].

Одним из направлений нанотехнологий является создание керамики, получаемой из наноразмерных порошков, в которой удастся сохранить очень малые размеры зерна. Предполагается, что нанокерамика будет обладать не только свойствами керамики, полученной из крупнозернистых материалов, но и некоторыми особыми (например, сверхпластичностью [2]).

Известно, что чем меньше размер зерен керамики и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее и тверже керамика. В то же время в нанопорошках, используемых для получения керамики, существуют устойчивые трудноразрушаемые агломераты наночастиц [3], что требует применения нестандартных методов компактирования (например, метода горячего прессования).

Современное состояние исследований по нанокерамике, созданной из различных нанопорошков,

достаточно хорошо отражено в работах [4–6] и других, в том числе автора [7–19].

В данной работе исследуется керамика, созданная из нанопорошка диоксида циркония.

Диоксид циркония применяется как компонент керамики, композитов, стекол, эмалей, абразивных порошков, высокотемпературных электродов (в энергетических установках). Его также используют в качестве подложек и диэлектрических слоев в электронных приборах, как противоотражательные покрытия оптических приборов, защитные покрытия, износостойкие покрытия деталей приборов, огнеупорный материал для авиационных и ракетных двигателей, как компонент многослойных покрытий лазерных зеркал и разделителей лучей, исходное сырье и промежуточный продукт при получении Zr или его соединений. Применяется в качестве керамических пигментов и изоляционных материалов, в функциональной радиокерамике, при производстве катализаторов в нефтехимии и оргсинтезе, в ювелирных изделиях, в пьезоэлектрических элементах. Используется при легировании Al-Mg-сплавов для получения конструкционных материалов в аэрокосмической, авиационной, оборонной промышленности.

Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием разнородных свойств: высокой прочностью, трещино-, износо- и термостойкостью, биологической совместимостью и т.д.

Целью настоящей работы было создание с помощью метода SPS из нанодисперсного порошка диоксида циркония плотной и твердой керамики с мелкозернистой (порядка микрона) структурой.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

В данных исследованиях использовался нанопорошок диоксида циркония ZrO_2 , созданный российской фирмой "ПлазмоТерм" (здесь порошки синтезируются в потоке термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде). На рис.1 приведена электронная микроскопия этого нанопорошка.

Средний размер частиц исходного порошка составлял $d \approx 40\text{--}70$ нм, а удельная поверхность была $S \approx 15\text{--}25$ м²/г.

Порошок обладал следующими свойствами: CAS номер 1314-23-4, чистота 99,5%, цвет – белый, форма частиц сферическая, порошок полидисперсный. Функция распределения частиц по размерам близка к логарифмически нормальной.

Для этого порошка спекание проводилось на установке Labox "Sinter Land" ИГиЛ СО РАН методом электроискрового спекания (горячего прессования с использованием спекающей искровой плазмы) (Spark Plasma Sintering – SPS), когда импульсы

Рис.1. Электронная микроскопия исходного нанопорошка диоксида циркония

Fig.1. Electron microscopy of the initial zirconium dioxide nanopowder

электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок (в данных экспериментах сила тока достигала 2 кА при поданном напряжении 3–4 В). Основным отличием SPS от традиционного прессования (при последовательных прессованиях и спекании) является подведение импульсного

INTRODUCTION

Different properties of the nanocrystalline and coarse-grained materials depend not only on small size grains of nanocrystalline material but also on the special state of their surface or grain boundaries [1].

Manufacturing of small grain size ceramics made of nanoscale powder is one of the ways to develop nanotechnologies. It is assumed that such nanoceramics will have some special properties (e.g., superplasticity [2]) as compared with the ceramics made of coarse-grained material.

It is well known that the smaller the ceramics grains are and the more developed their grain structure is, the harder and more solid the

ceramics is. At the same time the stable and hard-to-break agglomerates of nanoparticles used for ceramics manufacturing [3] are present in nanopowders, and it is necessary to apply non-standard methods for their compaction (for example, the hot-pressing method).

The current state of research in nanoceramics made of different nanopowders is sufficiently well described in [4–6] and in the author's works [7–16].

In this paper we present the research in ceramics prepared of zirconium dioxide nanopowder.

Zirconium dioxide is used in the composites, ceramics compound, glasses, enamels, abrasives and polishing and high-temperature

electrodes (in power plants). It plays an important role in optics as a photocatalyst and lens coating that retains ultraviolet radiation. It usually is used as the substrates and dielectric layers in electronic devices, protective coatings, optical reflective coatings, wear-resistant coatings of instrument parts, refractory material for aircraft and rocket engines, as a component of multilayer coatings of laser mirrors and beam separators, feedstock and an intermediate product in the production of Zr or its compounds. This substance is also used as ceramic pigments and insulating materials, in functional radio ceramics, in the production of catalysts in petrochemistry and organic synthesis, in

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 1500°C и давлении 40 МПа. Скорость нагрева была 100°C/мин, выдержки при максимальной температуре не было.

На электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU ИТПМ СО РАН исследовались сколы керамики после напыления на них слоя золота.

Микротвердость всех образцов керамики исследовалась с помощью микротвердомера ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Диаметр и толщина полученных образцов керамики составляли 9,6 и 3,2 мм.

Как показала электронная сканирующая микроскопия скола керамики, размер зерен полученной керамики порядка 1 мкм, то есть с помощью метода SPS создана мелкозернистая плотная керамика.

Микротвердость полученной керамики оказалась весьма высокой – $Hv=24$ ГПа. Для сравнения, микротвердость керамики, полученной нами в работе [20] традиционным способом (при последовательных прессовании и спекании) из нанодисперсного порошка ZrO_2 с размером частиц 20 нм при максимальной температуре спекания 1500°C, была 14 ГПа, а микротвердость крупнодисперсной керамики, полученной традиционным методом из крупнодисперсного порошка ZrO_2 с размером частиц более 4000 нм, оказалась равной лишь 4,8 ГПа.

Таким образом, с помощью метода электроискрового спекания (SPS) на основе наноразмерного порошка диоксида циркония создана мелкозернистая (порядка 1 мкм), плотная, прочная керамика с микротвердостью 24 ГПа.

Автор выражает благодарность А.Г.Анисимову, В.И.Мали и В.А.Емелькину за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Моисеев И.И., Климов Д.М., Спицын Б.В., Котов Ю.А., Русанов А.И., Микаэлян А.Л., Алфимов М.В., Раховский В.И. Обсуждение проблем нанотехнологии // Вестник Российской академии наук. 2003. Т. 73. № 7. С. 429–449.
2. Zhou Xinzhang, Hulbert Dustin M., Kuntz Joshua D., Sadangi Rajendra K., Shukla Vijay, Kear Bernard H., Mukherjee Amiya K. Superplasticity of zirconia-alumina-spinel nanoceramic composite by spark plasma sintering of plasma sprayed powders // Materials Science and Engineering A. 2005. V. 39. P. 353–359.
3. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. – М., 2001. С. 175–202.
4. Физикохимия ультрадисперсных систем / Под ред. В.Ф.Петрунина. Тезисы V Всероссийской конференции, 9–13 октября 2000 г., Екатеринбург. – М.: МИФИ, 2000. 420 с.
5. Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites, Topical meeting of the European Ceramics Society,

jewelry, in piezoelectric elements. It is used in impurity doping Al-Mg alloys to obtain structural materials in the aerospace, aviation and defense industries. Zirconium dioxide has a unique combination of dissimilar properties: high strength, crack, wear and heat resistance, biological compatibility, etc.

This work is aimed at production of dense and solid ceramics with fine grain (about 1μ) structure made of nanodisperse zirconium dioxide powder by SPS method.

RESEARCH METHODS

For this research chosen was the zirconium dioxide (ZrO_2)

nanopowder produced by "PlazmoTherm", a Russian company (they synthesize powders in the thermal plasma flow generated in electrical discharge). Fig.1 shows an image of zirconium dioxide nanopowder obtained by electron microscopy.

The average size of particles equals $d \approx 40-70$ nm, and their specific surface is $S \approx 15-25$ m²/g.

The powder has had following properties: CAS number – 1314-23-4, purity – 99,5%, white colour, spherical form of particles, polydisperse powder. Distribution of particles by sizes is close to logarithmically normal function.

Agglomeration of the powder was accomplished with the aid of Labox "Sinter Land" installation in Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS using the SPS method (hot-pressing together with the spark plasma sintering) when electrical pulses were applied to the previously hot-pressed powder (in these experiments strength of electrical current reached 2 kA at applied voltage of 3–4 V).

The SPS method differs from the traditional pressing (when pressing and sintering are carried out sequentially) by applying pulsed electric current directly to a sample in order

- July 5–7, 2004, St. Petersburg. Book of Abstracts // VVM. St. Petersburg, 2004. 216 p.
6. Nanostructures: Physics and Technology. Proceedings of 16th International Symposium, June 25–29, 2007, Novosibirsk // Ioffe Institute. St. Petersburg, 2007. 370 p.
 7. **Лысенко В.И.** Керамика из нанопорошка оксида цинка. Получение, структура, свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2013. № 1. С. 38–40.
 8. **Анисимов А.Г., Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В., Лысенко В.И., Мали В.И., Труфанов Д.Ю.** Влияние условий спекания на структуру и свойства керамики из наноразмерных порошков оксида кремния // Вестник НГУ. Серия "Физика". 2013. Т. 8. Вып. 1. С. 107–114.
 9. **Лысенко В.И., Горев В.Н., Литвиненко Ю.А., Бардаханов С.П.** Получение и свойства керамики из нанопорошка оксида железа // Вестник НГУ. Серия "Физика". 2013. Т. 8. Вып. 1. С. 99–103.
 10. **Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И., Емелькин В.А.** Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков оксида алюминия, полученной разными методами // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 577–580.
 11. **Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И.** Микротвердость керамики из нанопорошков оксидов, полученной традиционным и SPS методами // Стекло и керамика. 2014. № 12. С. 15–17.
 12. **Лысенко В.И., Мали В.И., Анисимов А.Г., Труфанов Д.Ю.** Сравнение характеристик нанопористой керамики, созданной по методу SPS и традиционным способом // НАНОИНДУСТРИЯ. 2015. № 2. С. 70–76.
 13. **Лысенко В.И.** Керамика из нанопорошка диоксида олова: создание и свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2015. № 4. С. 68–71.
 14. **Лысенко В.И.** Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида ниобия // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 5. С. 109–112.
 15. **Лысенко В.И.** Керамика из нанопорошка оксида магния: создание и свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2016. № 4. С. 94–97.
 16. **Лысенко В.И.** Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида вольфрама // НАНОИНДУСТРИЯ. 2017. № 3. С. 68–71.
 17. **Лысенко В.И.** Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида кобальта // Стекло и керамика. 2017. № 4. С. 15–16.
 18. **Лысенко В.И.** Керамики из нанопорошка оксида хрома: создание и свойства // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 3. С. 263–266.
 19. **Лысенко В.И.** Керамика из нанопорошка диоксида титана: создание методом SPS и свойства // НАНОИНДУСТРИЯ. 2019. Т. 12. № 5(91). С. 246–249.
 20. **Бардаханов С.П., Емелькин В.А., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю.** Получение и свойства керамики из нанопорошка диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 710–714.

to heat the powder rapidly and preserve, to a considerable extent, its micro-structural parameters in the consolidated material. Hot-pressing was accomplished at the maximum temperature of 1,500°C and 40 MPa pressure. The heat rate was equal to 100°C/min without any exposure at the maximum temperature. Ceramic chippings were studied with ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU electron scanning microscope in the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, SB RAS, after spraying a gold layer on them. The micro-hardness of all ceramic samples was studied with PMT-3 microhardness tester.

RESULTS

The diameter and thickness of the obtained samples are 9.6 mm and 3.2 mm, correspondingly.

Electron scanning microscopy of the ceramic chippings shows that grain sizes of the obtained ceramics is about 1μ, in other words, the SPS method enabled to obtain the fine-grain solid ceramics.

The micro-hardness of the obtained ceramics appears to be very high (Hv=24 GPa).

For the sake of comparison: the microhardness of the ceramics prepared by the traditional method [17] (by sequential pressing and sintering) from the nanodispersed ZrO₂

powder with particle size of 20 nm when sintering at maximum temperature of 1500°C was 14 GPa while the microhardness of coarse ceramics prepared by the traditional method from coarse ZrO₂ powder (particle size exceeds 4000nm) was equal to 4,8 GPa only.

Thus, the fine-grained (grain size is about 1μ) dense and solid ceramics with microhardness of 24 GPa made of nanoscale zirconium dioxide (ZrO₂) was prepared by SPS method. ■

The author is grateful to A.G. Anisimov, V.I. Mali and V.A. Emelkin for their assistance in the presented work.