

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕХНОЛОГИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А., Санникова С.Н.

Приведены установленные на основе многочисленных исследований наиболее важные закономерности технологии керамических материалов. Эти закономерности проявляются на различных этапах технологического процесса изготовления керамики и включают: явления наследования строения предыдущей фазы последующей, особенности роста кристаллов при высокотемпературных нагревах, в первую очередь при спекании, зависимость роста кристаллов от изменения параметров кристаллической решетки при образовании твердых растворов, особенности спекания прозрачной керамики, когда процессы удаления пористости и роста кристаллов разделены. Все эти закономерности связаны между собой и полностью определяются строением, дисперсностью, вод и составом порошков исходного материала.

Ключевые слова: нанопорошок, дисперсность, рост кристаллов, параметры решетки, спекание, микроструктура, прозрачная керамика

Потребности современной техники, а также совершенствование производства оксидной керамики, углубление исследований теории спекания, использование достижений науки в области получения особо чистых сырьевых материалов необходимой дисперсности, развитие техники высоких температур открыли в начале 60-х годов прошлого столетия новое направление в технологии керамики - оптически прозрачные поликристаллические материалы. Это позволило расширить области применения специальных видов керамики, так как по многим физико-техническим свойствам прозрачные материалы превосходят непрозрачную керамику, стекло, а по некоторым свойствам даже монокристаллы. Первым материалом, из которого была получена прозрачная поликристаллическая керамика, является оксид алюминия.

В 1959 году в НИЦ фирмы General Electric (США) получен новый керамический материал, пропускающий свет, получивший название Lucalox [1]. Новый керамический материал характеризовался высокой прочностью, беспористой структурой и почти такой же способностью пропускать свет, как стекло.

Вслед за этой разработкой во многих странах (Япония, Англия, Германия, СССР) начались исследования в данном направлении, продолжались они и в США. В течение трех десятков лет были созданы теоретические и технологические основы изготовления большого количества оксидных оптических прозрачных материалов из Y_2O_3 , MgO , CaO , Sc_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , а также $MgO \cdot Al_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$.

Подробные исследования в области получения прозрачных керамических материалов на основе оксидов позволили установить ряд факторов, наиболее существенно влияющих на светопропускание керамики, которая становится прозрачной, если она не имеет поглощающих и рассеивающих центров, к которым, в первую очередь, относятся пористость и строение границ кристаллов [2]. Одновременно керамика должна быть однофазной, состоять из изотропных кристаллов и иметь высокую чистоту полированных поверхностей. Только при выполнении этих условий керамика будет обладать высокими оптическими свойствами. На основе многочисленных исследований, в том числе технологии прозрачных материалов, установлены важные закономерности в технологии керамики.

В первую очередь это явление наследования последующей фазой структуры предыдущей. В некоторых случаях исходные порошки могут содержать плотные и прочные агрегаты, тогда в этих агрегатах при

обжиге наблюдается объединение кристаллов, составляющих агрегаты, с образованием отдельных крупных кристаллов в массе мелких, что приводит к неравномерному аномальному росту кристаллов, а микроструктура керамики отличается значительной неравномерностью. В этом проявляется наследование строения предыдущей твердой фазы строения последующей фазы, передавая ей свои особенности.

Для примера приведены результаты формирования микроструктуры в керамике из иттрий-алюминиевого граната, спекаемой из порошков различного строения, полученных путем обработки порошков на различных этапах их подготовки. Микроструктура порошков и керамики, полученной из них, показано на рис. 1 и 2.

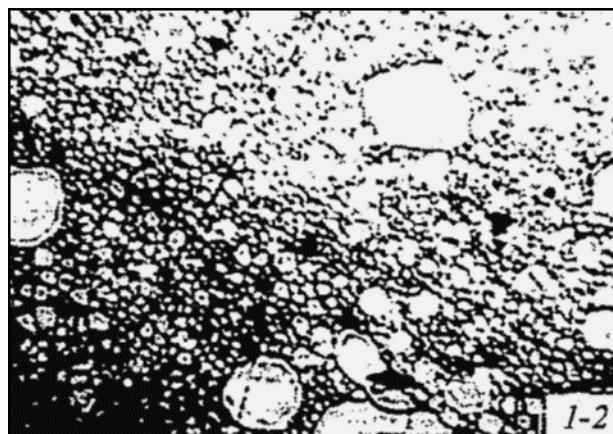
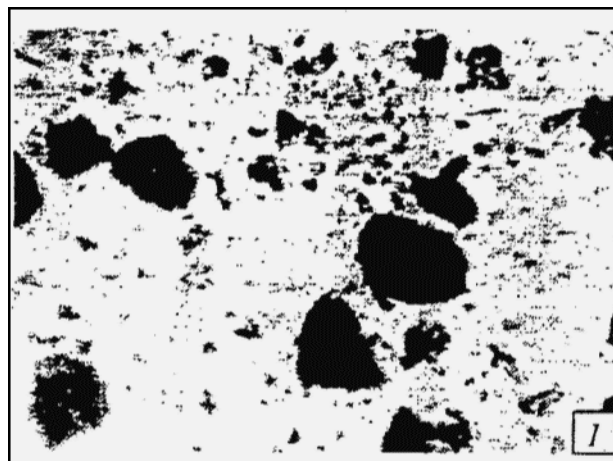


Рисунок 1 - СЭМ порошков и керамики из иттрий алюминиевого граната
1 – порошок не подвергали измельчению; 1-2 – керамика из порошка 1 (аншлиф после термического травления)

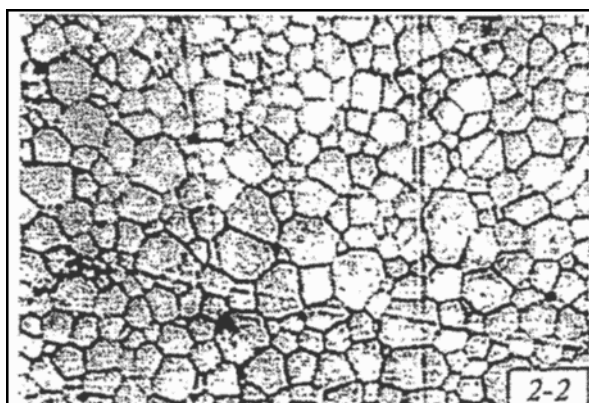
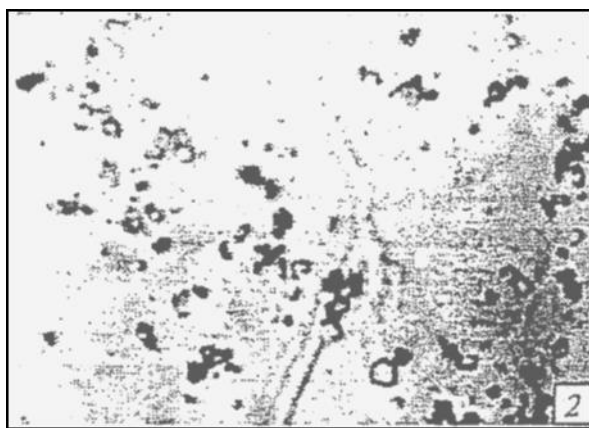


Рисунок 2 - СЭМ порошков и керамики из иттрий алюминиевого граната
 2 – порошок измельчали после осаждения и прокаливания; 2-2 – керамика из порошка 2(аншлиф после термического травления).

Наличие крупных агрегатов в порошке полностью передается керамике, в которой образуются крупные кристаллы. Измельчение исходного порошка до высокодисперсного состояния позволяет получить высокоплотную прозрачную керамику.

При росте кристаллов относительное распределение кристаллов по размерам остается во всех случаях подобной сами себе. Для получения керамики с близкими по размерам кристаллами, относительная равномерность которых сохраняется в процессе рекристаллизации, необходимо использовать исходные порошки с предельно одинаковым размером агрегатов минимальных размеров (на уровне 0,1 – 0,3 мкм). Для количественной оценки роста кристаллов оксидной керамики строили дифференциальные и интегральные кривые, характеризующие распределение кристаллов по размерам. Интегральных кривые для керамики из MgO приведены на рис. 3.

Оказалось, что в процессе роста кристаллов во всех случаях относительная равномерность строения керамики не изменяется. Отношение D_{75}/D_{25} для всех кривых оказалось одинаковым и равно примерно 1,5. Этот вывод является общим для всех исследованных видов керамики MgO, Al₂O₃, ZrO₂, MgO·Al₂O₃. Это явление можно считать очень важным в технологическом аспекте- распределение кристаллов по размерам в керамике определяется распределением частиц по размерам в исходном порошке.

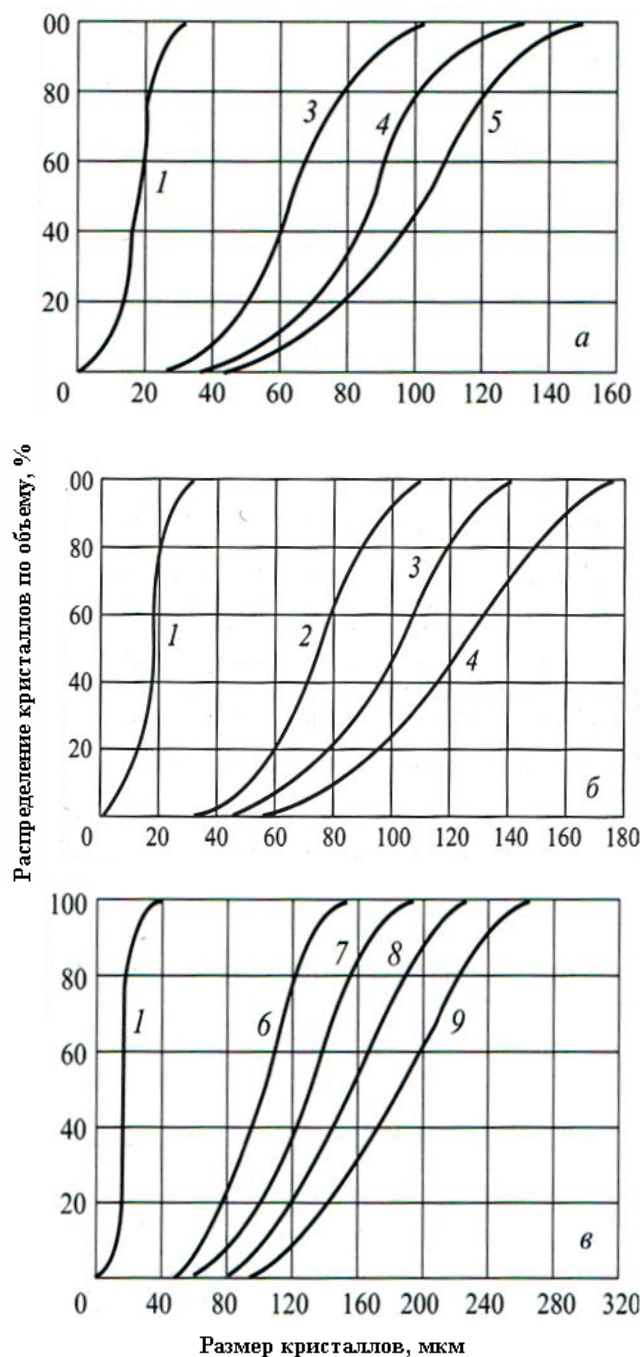


Рисунок 3 – Рост кристаллов в зависимости от температуры и времени

1- до и после термического старения при температурах: (а) 1700 °С, (б) 1900°С в течение двух часов – 2; пяти часов – 3; десяти часов – 4; двадцати часов – 5; (в) при температуре: 1800°С – 6; 1900°С – 7; 2000°С – 8; 2100°С – 9 в течение 10 часов

Рост кристаллов в оксидной керамике (рис.4), который имеет при длительном высокотемпературных нагревах, подчиняется единой закономерности: относительная скорость роста кристаллов не зависит от вида материала, от размера кристаллов, от температуры, а зависит только от времени в соответствии с формулой:

$$\frac{dD}{dt} \cdot \frac{1}{D} = A/\tau$$

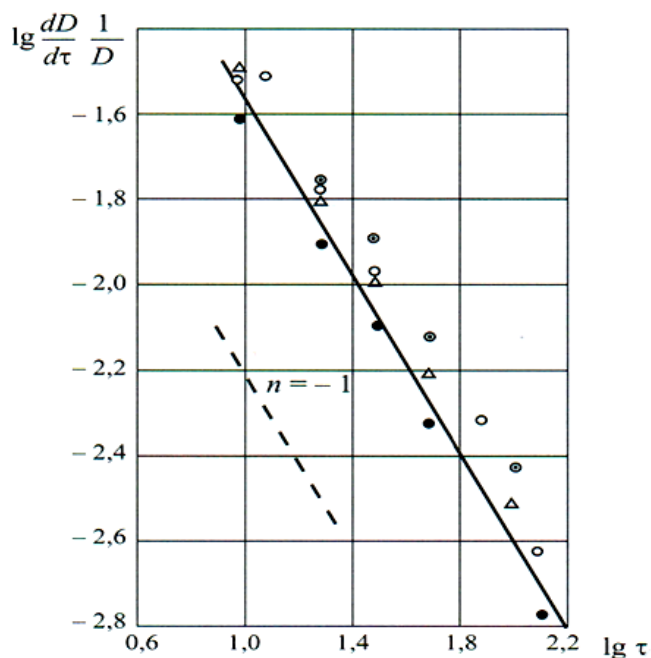


Рисунок 4 – Относительная скорость роста кристаллов от времени термического старения:
 ○ — Al_2O_3 ; ● — MgO ; △ — ZrO_2 ; ⊙ — $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Это означает, что любой кристалл в любом керамическом материале при любой температуре в каждый момент времени увеличивается на одинаковую относительную величину.

В крупнокристаллических структурах рост кристаллов происходит за счет диффузионной подстройки меньших по размерам кристаллов до совпадения кристаллических решеток, в результате чего границы между ними исчезают.

Такое явление наглядно наблюдается в прозрачной керамике. На рис. 5(б) показана микроструктура прозрачной керамики из оксида иттрия с добавкой 20 % мол. Gd_2O_3 .

Размер кристаллов в этой керамике составляет 150 – 200 мкм. Кристаллы состоят из значительно более мелких, можно наблюдать остаточные границы кристаллов, объединяющихся в крупные кристаллы. Рост кристаллов в этой керамике происходит очень быстро после достижения плотности примерно 99,5%, поэтому растущие кристаллы не содержат пор. На рис. 6 показана микроструктура этой керамики. Здесь имеет место явление объединения кристаллов с исчезновением границ между ними.

Эти примеры подтверждают еще одну закономерность, наблюдаемую при спекании прозрачной керамики. За счет механизма вязкого течения вакансий, процессы удаления пор и роста кристаллов разделены. Рост кристаллов происходит после практически полного удаления пористости. Поэтому растущие кристаллы, независимо от их размера, не содержат пор. В этом заключаются особенности спекания при получении оптически прозрачной керамики.

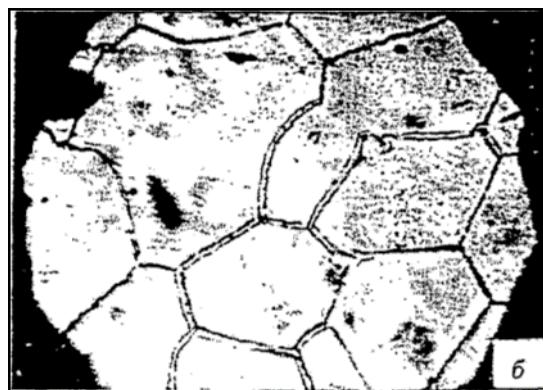
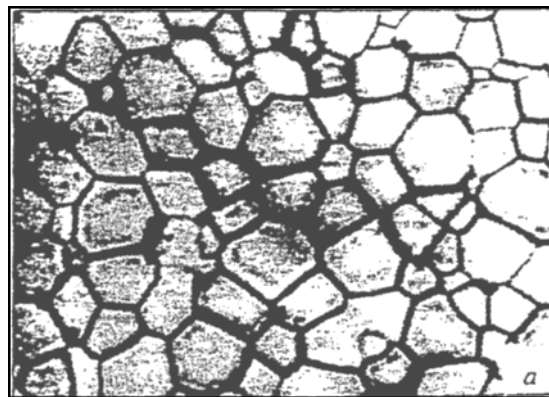


Рисунок 5 – СЭМ прозрачной керамики из Y_2O_3 с добавками:
 (а) - HfO_2 ; (б) - Cd_2O_3

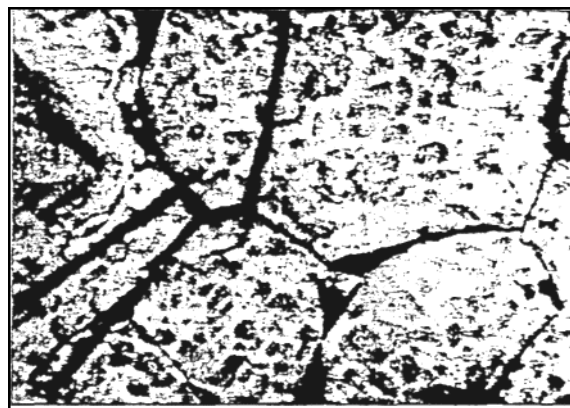


Рисунок 6 – СЭМ прозрачной керамики из Y_2O_3 с добавкой 20% моль. Gd_2O_3 (прозрачный шлиф)

При получении прозрачной керамики вводятся добавки, которые образуют твердый раствор, при этом сохраняя монофазность материала. Ионные радиусы основного оксида и вводимой добавки практически никогда не совпадают по размерам, поэтому при образовании твердых растворов наблюдается изменение параметра решетки. Если размер катиона вводимой добавки меньше, чем у катиона материала, то параметр решетки уменьшится, при обратном соотношении параметр решетки увеличится.

Искажение кристаллической решетки за счет образования твердых растворов создают напряжения, которые существенно влияют на микроструктуру, микротвердость, прочность керамики и другие свойства [3].

Для оксидов, имеющих кубическую кристаллическую решетку однозначно установлено, что степень роста кристаллов в керамических материалах зависит от знака изменения параметра кристаллической решетки основного оксида. На рис. 7 показаны зависимости изменения параметра решетки и размера

кристаллов в керамике из оксида иттрия от вида и концентрации вводимой добавки. Если параметр решетки при введении добавки уменьшается, то размеры кристаллов, по сравнению с чистым оксидом, так же уменьшается, и наоборот, при увеличении параметра решетки твердого раствора наблюдается значительный рост кристаллов. Эта зависимость справедлива для всех оксидов и их соединений, имеющих кубическую кристаллическую решетку.

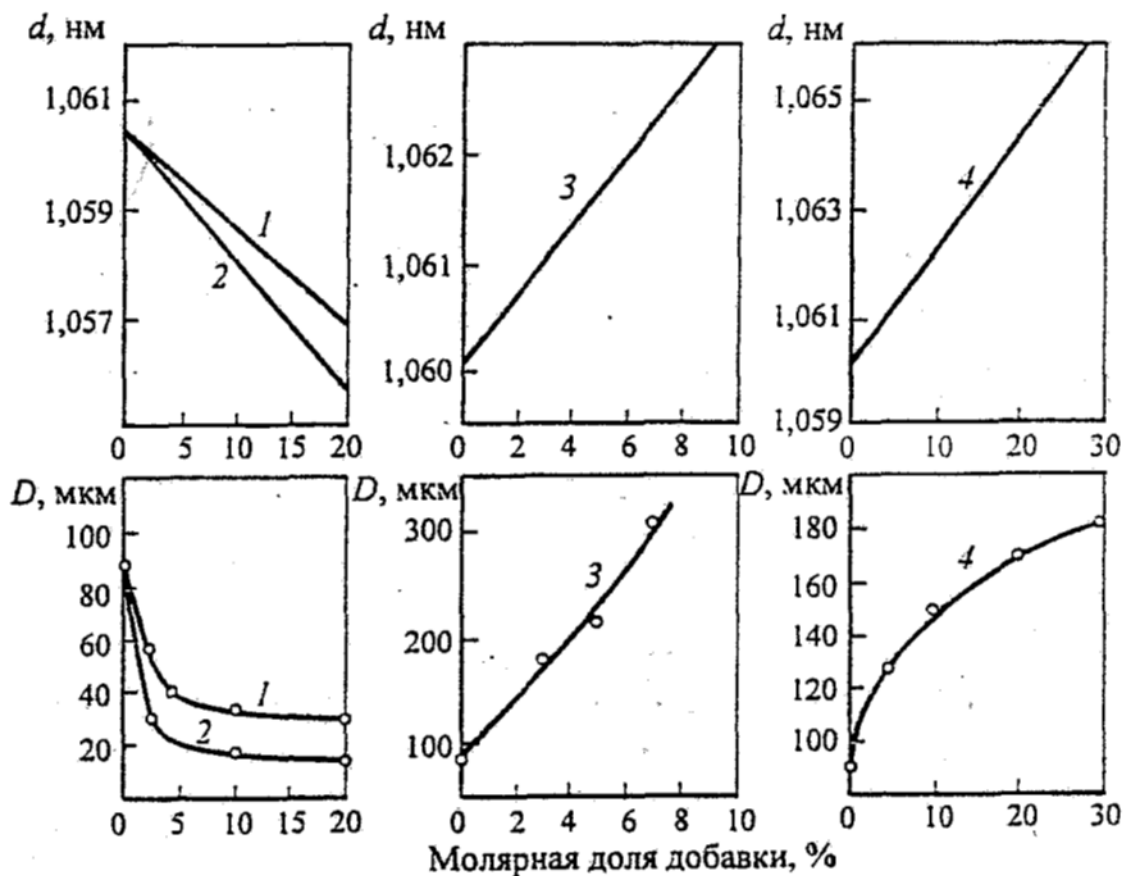


Рисунок 7 – Изменение параметров решетки (d) и размера кристаллов (D) Y_2O_3 при введении добавок: ZrO_2 (1), HfO_2 (2), E_2O_3 (3) и Gd_2O_3 (4)

Для анизотропных кристаллов их рост наблюдается в большей степени в направлении граней с наибольшим относительным увеличением параметра решетки. Даже при очень высокой степени анизотропии кристаллов, например, у титаната алюминия при определенном количестве добавки, образующей твердый раствор, микроструктура становится близкой к равнокристаллической с изометричными кристаллами [4].

Заключение

Установленные закономерности позволяют конструировать составы, технологию порошков и керамических материалов, что обеспечивает возможность получения беспористых мелкокристал-

лических с одинаковым размером кристаллов керамических материалов с максимально возможными свойствами. Для этого необходимо синтезировать порошки с размером кристаллитов на уровне 40 – 50 нм, с одинаковым размером агрегатов менее 0,5 мкм, с добавками, образующими твердые растворы с уменьшением параметра кристаллической решетки, что обеспечивает спекание по механизму вязкого течения вещества с разделением процессов уплотнения и рекристаллизации, т.е. рост кристаллов начинается тогда, когда пористость вся удалена. Это позволяет получать беспористую керамику при спекании в любой газовой среде.

Литература:

1. New G-E ceramic transmits light, processes great strength, resists extremely high temps // *Ceram. Ind.* 1959. V. 73. № 4. P. 57 – 59.
2. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики; рост кристаллов при спекании // *Стекло и керамика*. 2008. № 8. С15 – 21.
3. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1996. № 3. С. 2 – 13.
4. Лукин Е.С., Тарасовский В.П. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // *Огнеупоры*. 1985. № 6. С. 24 – 31.

References:

1. New G-E ceramic transmits light, processes great strength, resists extremely high temps // *Ceram. Ind.* 1959. V. 73. № 4. P. 57-59.
2. Bakunov V.S., Lukin E.S. Osobennosti tekhnologii vysokoplotnoj-tekhnicheskoj keramiki; rost kristallov pri spekanii [Particulars of the technology of high-density technical ceramics. Crystal growth during sintering] *Steklo i keramika*, 2008.– № 8.– pp. 15-21(in Russian)
3. Lukin E.S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoj mikrostrukturoj. CHast' II. Obosnovanie principov vybora modifiziruyushchih dobavok, vliyayushchih na stepen' spekaniya oksidnoj keramiki [Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure. Part II. Substantiation of the choice of modifying additives that affect the degree of sintering of oxide ceramics] *Refractories and technical ceramics*, 1996.– T. 37, № 3-4. –pp.109-119 (in Russian).
4. Lukin E.S., Tarasovskii V.P. Titanat alyuminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svojstva [Aluminum titanate - method of production, microstructure and properties] *Refractories*, 1985.– T. 26, № 5-6.– pp. 285-294(in Russian).

Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. – Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Санникова С.Н. - АО «Композит», г. Королев, Московская обл., Россия