

УДК 621.373.826:621.762.53

Лазерный синтез огнеупорной керамики из порошков Al и ZrO₂

© 2001 И.В.Шишковский, В.И.Щербаков, А.Л.Петров

Самарский филиал Физического института им.П.Н.Лебедева РАН
E-mail: shiv@fian.samara.ru
Поступила в редакцию 23 октября 2000 г.

Методами оптической металлографии и рентгеновского анализа изучена микроструктура и фазовый состав синтезированной при селективном лазерном спекании пористой огнеупорной керамики из смеси порошков диоксида циркония и алюминия в зависимости от условий лазерного воздействия. Показано, что скоростное лазерное спекание на воздухе позволяет получить достаточно плотную структуру керамики с однородным распределением стабилизирующих фаз.

By the methods of optical metallography and X-ray analysis have been studied a microstructure and phase composition of porous refractory ceramics synthesized during selective laser sintering from the powder mixture of zirconium oxide and aluminum. It was shown that a high-speed laser sintering on the air allows to get a sufficiently uniform and dense ceramic structure with stabilizing phase distribution.

Введение

Метод послойного селективного лазерного спекания (СЛС) порошковых композиций позволяет создавать функциональные объемные изделия, физико-механические и химические свойства которых могут существенно отличаться от свойств смеси исходных порошковых материалов [1-3]. Возможность использования изделий сразу после спекания без значительных затрат на финишную обработку, а также синтез новых фаз в неравновесных условиях скоростного лазерного нагрева-охлаждения выделяют метод СЛС среди других подобных технологий.

Современная электротехника требует большого количества специальных конструкционных материалов, свойства которых стабильны в электромагнитном поле. Среди них особое место занимают огнеупорные материалы с высокими электроизоляционными характеристиками, обеспечивающие

устойчивую работу электротехнических устройств, например, электрических печей при высоких температурах. Эти материалы должны сохранять свои химические, физические и механические свойства при высоких температурах, не взаимодействовать с электрическими нагревателями, газовой средой печей и нагреваемыми в них материалами — металлами, сплавами, шлаками. Оксидные огнеупоры (керамики) имеют преимущества перед другими видами огнеупоров и широко используются в промышленности [4]. Огнеупорная керамика применяется как в виде плотных изделий, так и пористой керамической пены. Ее производят традиционными методами порошковой металлургии. Исходные сырьевые материалы тщательно размалывают, перемешивают, пластифицируют, прессуют, спекают (обжигают) при высоких температурах и, наконец, формируют заготовки путем механической обработки.

В данной работе исследована возможность лазерного синтеза функциональной пористой

огнеупорной керамики из смеси порошков диоксида циркония и алюминия. Методами оптической металлографии и рентгеновского анализа изучены микроструктура и фазовый состав этой конструкционной керамики в зависимости от условий лазерного воздействия (ЛВ).

Методика эксперимента

В качестве материала для исследования использовалась приготовленная путем механического перемешивания порошковая композиция из ZrO_2 (ТУ 6-09-2486-77) и Al (марки АСД-4) в весовой пропорции: 4:1. Порошки предварительно просеивались на системе сит и выбиралась фракция с размерами частиц менее 63 мкм.

Лазерное спекание в объеме порошковой среды, заведомо большем, чем толщина синтезируемых монослоев керамики, производилось на воздухе и в специально сконструированной камере в атмосфере защитного газа аргона на технологической установке КВАНТ-60 (YAG-Nd лазер). Установка работала в непрерывном режиме, интервал варьируемой мощности P лазерного излучения (ЛИ) составлял 3-24 Вт, диаметр пятна фокусировки на обрабатываемой поверхности порошка был ~50 мкм, скорость сканирования лазерного луча $v=1,5-60$ см/с. Методика СЛС подробно описана ранее [2,5].

Рентгенофазовый анализ поверхности спеченных монослоев проводили на дифрактометре ДРОН-2 в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Микроструктурный анализ осуществлялся на микроскопе НЕОРНОТ-30.

Результаты и обсуждение

Были определены зависимости толщины монослоев Z от скорости обработки v и мощности лазерного излучения P (рис. 1, 2). Из графиков видна отмечавшаяся ранее на других порошковых композициях [2,3] общая тенденция увеличения толщины спекаемого монослоя с повышением мощности и уменьшением скорости сканирования лазерного луча. Одновременно с этим наблюдалось увеличение коробления, которое достигает критических значений при больших мощностях, что является нежелательным, поскольку не позволяет в дальнейшем при послойном СЛС объемных изделий эффективно припекать слои друг к другу. Спекание на воздухе при мощностях свыше 18 Вт и скоростях сканирования менее 3 см/с проходило при сильном искрении и разбрасывании порошкового материала из зоны обработки. Отличие графиков на рис. 1 и 2 состоит в том, что, во-первых, для лазерного спекания

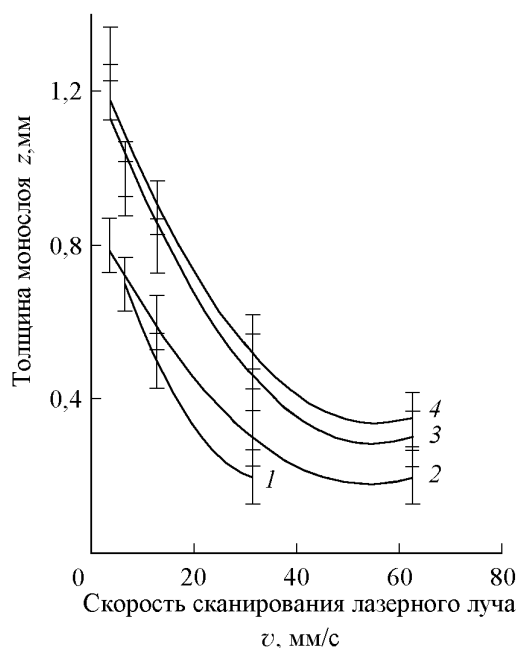


Рис.1. Зависимость толщины спекаемых монослоев Z от скорости перемещения v лазерного луча (воздух): 1 — $P=9,7$ Вт; 2 — $P=16$ Вт; 3 — $P=21,2$ Вт; 4 — $P=24,1$ Вт.

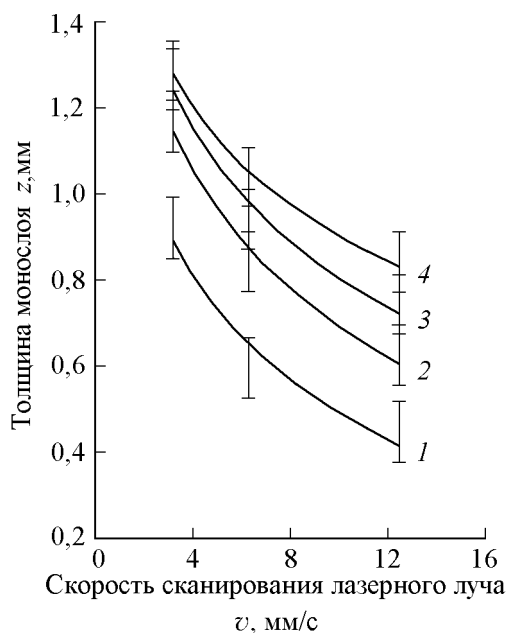


Рис.2. Зависимость толщины спекаемых монослоев Z от скорости перемещения v лазерного луча (аргон): Режимы обработки аналогичны приведенным на рис.1.

в аргоне требуются скорости сканирования, почти на порядок более низкие, чем при спекании на воздухе, и, во-вторых, толщина спекания в аргоне увеличивается в 1,5-2 раза. Очевидно, что температура на поверхности спекания при этом была заведомо меньше.

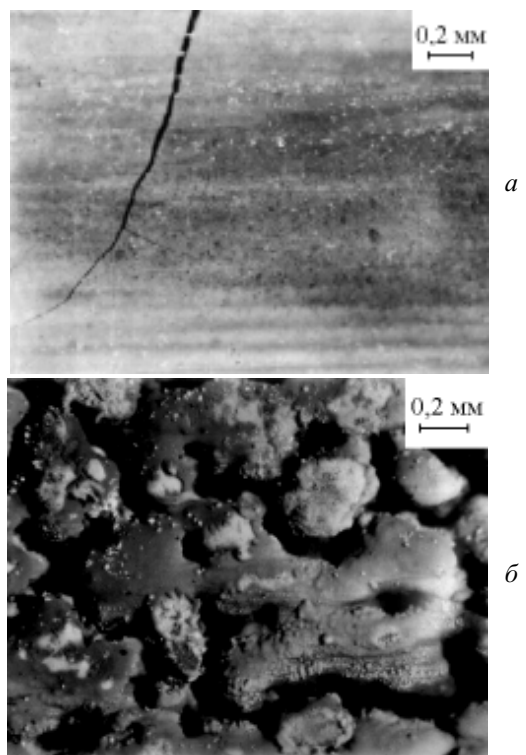


Рис.3. Морфология поверхности спеченной керамики при $P=24,1$ Вт, $v=3,1$ см/с. *a* — воздух, $\times 50$; *б* — аргон, $\times 20$.

Образцы после спекания на воздухе имели светло-серый цвет, а при спекании в аргоне — черный (рис.3*a, б*). При этом спекание на воздухе дает практически однородную и достаточно плотную структуру. Монослои, спеченные при $P>16$ Вт на воздухе, в процессе охлаждения растрескиваются (рис.3*a*), что подтверждает результаты работы [6], где это явление объяснялось высокими скоростями охлаждения и дестабилизацией высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 с переходом ее в моноклинную модификацию. Однако там же отмечалось, что в соответствии с диаграммой состояния чем выше температура нагрева, тем больше возможность получить тетрагональный диоксид циркония, обладающий повышенной прочностью и вязкостью разрушения. Для стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 рекомендуется проводить спекание при недостатке кислорода либо в вакууме [6,7]. С другой стороны, добавка Al_2O_3 , который образуется во время спекания на воздухе, также призвана повысить прочность керамики. При ЛВ в среде аргона формируется развитая система пор (рис.3*б*), размеры которых достигают 100 и более мкм и вытянуты по направлению сканирования лазерного луча. Общий вид такой микроstructures соответствует описаниям, приводимым в

[6,7] для поверхности керамики с матрицей из ZrO_2 и упрочняющими включениями из Al_2O_3 . Между тем, в нашем случае такая высокая пористость существенно снижает прочностные характеристики, плотность спекаемой керамики и припекаемость монослоев друг к другу.

Были проведены сравнительный расчет и идентификация фазового состава огнеупорной керамики, синтезированной методом СЛС на воздухе и в аргоне при $P=24,1$ Вт и $v=3,1$ см/с. В результате качественного фазового анализа при спекании в аргоне было определено процентное соотношение основных фаз: ZrO_2 (баделит) $\sim 39\%$; $AlZr_3$ $\sim 24\%$; Al_3Zr $\sim 15\%$; ZrO_2 (при $1020^\circ C$) $\sim 15\%$; $\alpha-Al_2O_3$ $\sim 7\%$. После спекания на воздухе ZrO_2 $\sim 32\%$; $\theta-Al_2O_3$ $\sim 22\%$; $Chi-Al_2O_3$ ($Al[111]^*$) $\sim 20\%$; $AlZr_3$ ($Al[200]^*$), ZrO_2 (при $1020^\circ C$) $\sim 14\%$; ZrO_2 (при $1020^\circ C$) $\sim 12\%$. Звездочкой в скобках отмечены фазы, у которых рентгеновские линии могут совпадать. Как видно, содержание моноклинной (низкотемпературной) и тетрагональной (высоко-температурной) фаз ZrO_2 отличается незначительно. Кислород воздуха способствует образованию оксида алюминия с последующим превращением его в высокотемпературные модификации. Даже при спекании в аргоне Al_2O_3 образуется вследствие распада диоксида циркония. По диаграмме состояний Zr-Al, фаза Al_3Zr при спекании в Ar может образовываться при содержании Al в растворе более 50 вес.%, что не соответствует условиям приготовления порошковой композиции и требует проведения дополнительных исследований для объяснения. Можно предположить, что за фазу Al_3Zr принимается эвтектика Al_3Zr_5 , образование которой по диаграмме состояний для данной порошковой смеси возможно в результате перитектической реакции при скоростном лазерном нагреве до $T=1345^\circ C$ с последующим распадом $Al_3Zr_5 \rightarrow Zr_2Al + Zr_3Al_2$. Данные о межплоскостных расстояниях для этих фаз в литературе отсутствуют. При достаточном количестве свободного Zr из смеси этих фаз при охлаждении возможно образование $AlZr_3$.

Выводы

Показана возможность лазерного синтеза огнеупорной конструкционной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония с упрочняющими микровключениями оксида алюминия. Скоростное лазерное спекание на воздухе позволяет получать достаточно однородную и плотную структуру керамики со стабилизированным фазовым составом.

Литература

1. Аскольская И.А., Шишковский И.В. Физико-механические свойства объемных изделий, синтезированных методом селективного лазерного спекания. *Механика композиционных материалов и конструкций*, 1999, т.5, №3, с.39-49.
2. Шишковский И.В., Гуреев Д.М., Петров А.Л. Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС композиций. *Изв.РАН, сер. физическая*, 1999, №10, с.2077-2081.
3. Шишковский И.В., Гуреев Д.М., Ружечко Р.В. Исследование условий селективного лазерного спекания керамических порошковых материалов системы ЦТС. *Письма в ЖТФ*, 2000, т.26, вып.6, с.84-89.
4. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. Справочник. Ред. И.М.Федорченко. Киев: Наукова думка, 1985, 624 с.
5. Багров В.В., Голованов И.В., Куприянов Н.Л., Нефедов С.В. Петров А.Л., Саченко А.И., Шишковский И.В. Основы метода селективного лазерного спекания метал-полимерных порошковых композиций. Препринт ФИАН №14. Москва, 1996, 19 с.
6. Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Полетика Т.М., Артиш А.С., Кульков С.Н. Фазовый состав и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, полученной высокотемпературным спеканием в вакууме. *Порошковая металлургия*, 1993, №10, с.96-100.
7. Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Полетика Т.М. Кульков С.Н. Высокотемпературное спекание в вакууме плазмохимических порошков на основе ZrO_2 . *Порошковая металлургия*, 1991, №1/2, с.26-30.