

PACS: 83.10.Pp

Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, Э.В. Чайка

### ОСОБЕННОСТИ УПЛОТНЕНИЯ АГРЕГИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 27 октября 2003 года

*Рассмотрен процесс уплотнения агрегированных керамических порошков диоксида циркония и оксида магния при холодном изостатическом прессовании (ХИП). Исследованы особенности этого процесса, определены свойства агломератов, гранул, агрегатов и частиц порошков.*

#### Введение

Известно, что для изготовления высокопрочной керамики конструкционного назначения необходимо формирование плотной, однородной и мелкозернистой структуры материала. Возможность получения такой структуры связывают с использованием в качестве исходных материалов субмикронных и нанокристаллических порошков.

Отличительная особенность этих порошков – объединение первичных частиц в агрегаты. Оно происходит под действием сил Ван-дер-Ваальса, влияние которых начинает проявляться при уменьшении размера частиц до 1  $\mu\text{m}$  [1]. В свою очередь, агрегаты при зацеплении образуют более крупные скопления – агломераты. Для уменьшения сцепления между агломератами порошки гранулируют. В этом случае агрегаты частиц объединяются в гранулы сферической формы, отличающиеся высокой текучестью. Объединение частиц порошка в агрегаты и агломераты препятствует образованию однородной структуры материала. Причиной этого являются дефекты упаковки агрегатов в формовке, возникающие в процессе консолидации порошкового материала.

Использование для получения порошковых заготовок метода ХИП приводит к разрушению агломератов и агрегатов и способствует формированию однородной и равноплотной структуры материала. Однако часто полного разрушения агрегатов не происходит ввиду их высокой прочности.

В процессе изготовления порошка может происходить замещение слабых сил Ван-дер-Ваальса более прочной химической связью. В результате обра-

зуются прочные, так называемые «твердые» агрегаты, которые сохраняются в заготовках даже при использовании высоких давлений прессования. Прочные агрегаты наблюдали в образцах диоксида циркония, полученных при давлении  $P = 6$  ГПа [2], и оксида магния – при  $P = 2$  ГПа [3]. Сохранение агрегатов в материале приводит к снижению плотности и прочности спеченной керамики [4]. Поэтому для получения качественной керамики с использованием технологии ХИП необходимо изучение процессов деформации агрегированных порошков в условиях гидростатического давления. Это и стало целью данной работы.

### Модель процесса деформирования агрегированных порошков

Деформирование порошковых материалов при изостатическом прессовании может происходить как за счет деформирования гранул, агрегатов и частиц порошка, так и за счет их скольжения относительно друг друга. Поэтому согласно работе [5] условие пластичности порошкового тела можно представить в виде

$$\frac{P^2}{\psi(\rho)} + \frac{\tau^2}{\varphi(\rho)} = \rho(K + \alpha P)^2, \quad (1)$$

где  $P$  – макроскопическое гидростатическое давление;  $\tau$  – интенсивность девиатора макроскопических напряжений;  $\rho$  – относительная плотность;  $K$  – коэффициент сдвигового сцепления;  $\alpha$  – коэффициент внутреннего (межчастичного) трения;  $\psi(\rho)$ ,  $\varphi(\rho)$  – функции пористости, равные  $\psi(\rho) = \frac{2}{3} \frac{\rho^3}{1-\rho}$ ,  $\varphi(\rho) = \rho^2$ .

При изостатическом обжатии порошков  $\tau = 0$  и из (1) следует, что

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha + \frac{K}{P}. \quad (2)$$

Это выражение можно использовать в качестве уравнения ХИП. Коэффициент сдвигового сцепления  $K$  характеризует прочность связи между агломератами, гранулами, агрегатами и частицами порошка. Значение  $K$  зависит как от материала порошка, так и от технологии его изготовления. Коэффициент межчастичного трения  $\alpha$  характеризует уплотняемость материала.

Поскольку свойства агломератов, агрегатов и частиц различны, то значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  при переходе от одного этапа уплотнения к другому изменяются [6]. Эксперименты показывают, что при прессовании величина  $K$  растет, а значение  $\alpha$  остается в интервале, определяемом механизмами деформации среды [7].

Из (2) следует, что при увеличении давления прессования ( $P \rightarrow \infty$ ) плотность прессовки стремится к некоторому значению  $\rho < 1$ , являющемуся корнем уравнения

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha. \quad (3)$$

Это значение будет соответствовать плотной упаковке частиц прессуемого материала. В случае уплотнения недеформируемых одинаковых частиц сферической формы максимальная плотность составляет 63% [8]. Это означает, что одна половина всех частиц образует гексагональную плотную упаковку, а другая – простую кубическую упаковку. Для такого материала значение коэффициента  $\alpha$ , как следует из уравнения (3), должно быть равно 1.88. На самом деле реальные порошки неоднородны как по форме, так и по размерам частиц. Поэтому максимальное значение плотности и величина коэффициента  $\alpha$  будут отличаться от указанных выше. В случае пластической деформации частиц, когда сдвиг материала может свободно проходить через частицы порошка,  $\alpha = 0$  [5]. Таким образом, полученное в результате расчета значение коэффициента  $\alpha$  может служить индикатором процессов, происходящих в порошковой заготовке на той или иной стадии прессования.

### Экспериментальные исследования

Процесс деформирования агрегированных керамических порошков при ХИП изучали на примере порошков диоксида циркония в системе  $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  и оксида магния  $MgO$  (табл. 1). Применение в работе порошка оксида магния диктовалось необходимостью исследования материала с меньшей, чем у диоксида циркония, прочностью.

Прессовали гранулированный порошок диоксида циркония TZ-3Y, изготовленный Tosoh Co. (Япония), и негранулированный порошок, полученный лабораторно в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) НАН Украины. В работе использовали данные статьи [9] по прессованию слабоагрегированного порошка диоксида циркония, а также результаты, полученные в эксперименте по прессованию порошка TZ-3Y. Процесс деформирования агломератов, гранул и агрегатов исследовали на начальных этапах прессования. Для порошка TZ-3Y относительная плотность гранул  $\rho_{gr} = 0.36$  и агрегатов  $\rho_{aggr} = 0.58$ ; для порошка, представленного в [9], относительная плотность агломератов  $\rho_{aggl} = 0.30$ , агрегаты в порошке отсутствовали.

Образцы получали методом ХИП порошков в свободных оболочках при давлениях до 2 ГПа. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рассчитанные в соответствии с (2) значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  исследуемых материалов приведены в табл. 1. Расчет значений  $K$  и  $\alpha$  агломератов, гранул и агрегатов на начальных этапах прессования порошков проводили исходя из плотности этих элементов.

Таблица 1

Значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  на разных стадиях ХИП

№ этапа ХИП	Давление ХИП $P$ , МПа	Расчетная плотность	Коэффициенты	
			$K$ , МПа	$\alpha$
Оксид магния				
3	100–500	$\rho = 1$	88	0.97
4	500–1500		197	0.74
5	1500–1800		1194	0.03
Диоксид циркония (ИОНХ)				
2	100–400	$\rho = 1$	32	2.89
3	400–1200		423	1.57
4	1200–1600		1553	0.68
Диоксид циркония (TZ-3Y)				
1	0.1–8	$\rho_{gr} = 0.36$	0.05	1.56
2	8–50	$\rho_{aggr} = 0.58$	7.5	1.28
		$\rho_{gr} = 0.36$	5	$\approx 0$
3	60–400	$\rho_{cryst} = 1$	194	2.47
		$\rho_{aggr} = 0.58$	68	0.25
Диоксид циркония (по данным [9])				
1	0.1–15	$\rho_{aggl} = 0.30$	0.1	1.27
3	60–500	$\rho_{cryst} = 1$	1081	1.78
		$\rho_{aggl} = 0.30$	61	$\approx 0$

### Обработка и обсуждение результатов экспериментальных исследований

Анализ полученных зависимостей показывает, что процесс деформирования исследуемых порошковых материалов при ХИП состоит из нескольких этапов. При переходе от одного этапа к другому у всех порошков наблюдается периодическое увеличение коэффициента сдвигового сцепления  $K$  и уменьшение коэффициента внутреннего трения  $\alpha$ .

Как следует из результатов расчета, на заключительном этапе ХИП порошка оксида магния при  $P > 1.5$  GPa  $\alpha = 0.03$ . Это близкое к 0 значение коэффициента внутреннего трения свидетельствует о пластической деформации частиц порошка, что также подтверждается результатами исследований микроструктуры прессовок [3]. Следовательно, значение  $P = 1.5$  GPa соответствует началу заключительного этапа ХИП порошка оксида магния, при этом  $\rho = 80.7\%$ .

Вычисление значений коэффициента  $\alpha$  порошка диоксида циркония (ИОНХ) показывает, что при давлениях прессования до 1.6 GPa последний этап ХИП, связанный с пластической деформацией частиц, не наблюдается. По-видимому, ему соответствуют более высокие давления и более высокая плотность прессовки.

В диапазоне давлений  $P = 1.2\text{--}1.6$  ГПа для порошка диоксида циркония (ИОНХ)  $\alpha = 0.68$ . Близкое ему значение  $\alpha = 0.74$  получено для порошка оксида магния при  $P = 0.5\text{--}1.5$  ГПа на предпоследнем этапе прессования. Это говорит о том, что на данном этапе деформирование этих порошков происходит в результате действия иного механизма, отличного от пластической деформации или перемещения частиц. Таким механизмом может быть хрупкое разрушение крупных частиц порошка. Это подтверждают исследования микроструктуры прессовок оксида магния. Они показывают, что перед пластической деформацией уплотнение порошка происходит в результате хрупкого разрушения крупных частиц материала [3]. Сглаживание формы крупных частиц и образование большого количества мелких является причиной относительно высокой плотности образцов и низкого значения коэффициента  $\alpha$  на этой стадии прессования.

На третьем этапе ХИП порошка диоксида циркония при  $P = 0.4\text{--}1.2$  ГПа коэффициент  $\alpha = 1.40$ , что очень близко к значению 1.57. Как было показано выше, это свидетельствует о том, что деформирование порошка происходит в результате перемещения частиц. При этом разрушаются агрегаты порошка. Отклонение коэффициента  $\alpha$  от значения 1.57 в меньшую сторону у оксида магния можно объяснить более широким полифракционным составом порошка.

На начальных этапах прессования уплотнение агрегированных порошков происходит в результате перемещения и деформации агломератов, гранул и агрегатов частиц. Поэтому на первом этапе данный процесс будет зависеть от коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  для агломератов или гранул, а на втором – для агрегатов. Значения этих коэффициентов для порошка TZ-3Y представлены в табл. 1.

Расчет показал, что на первом этапе прессования порошка TZ-3Y при уплотнении гранул сферической формы с высокой текучестью величина  $K(\rho_{gr})$  порошка близка к нулю, а  $\alpha(\rho_{gr})$  – соответствует значению, характерному для плотной упаковки недеформируемых сферических частиц. На втором этапе прессования значение  $K$  для агрегатов определяется прочностью связи между агрегатами ( $K(\rho_{aggr}) > K(\rho_{gr})$ ), а значение коэффициента  $\alpha$  – формой и фракционным составом агрегатов и остается близким к 1.88.

При прессовании неагрегированных порошков этапы, связанные с деформацией агрегатов, отсутствуют. Так, при прессовании порошка диоксида циркония, не содержащего агрегаты [9], процесс деформации агрегатов не наблюдается (см. табл. 1). На первом этапе происходит перемещение и плотная укладка агломератов, а на втором – разрушение последних на отдельные частицы порошкового материала. Об этом свидетельствует значение коэффициента  $\alpha$ , близкое к 1.88.

Также в табл. 1 приведены значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$ , рассчитанные с учетом плотности деформируемых элементов порошка (агломератов и гранул – на втором этапе и агрегатов – на третьем). Видно, что коэффициент  $\alpha$  в данном случае близок к нулю. Это означает, что при прессовании уплотнение порошкового материала происходит в результате деформации сдвигом агломератов, гранул или агрегатов. Значение коэффициента сдвигового сцепле-

ния в этом случае равно прочности на сдвиг деформируемых элементов порошка. Прочность гранул порошка диоксида циркония TZ-3Y равна 5 МПа, а прочность агрегатов – 68 МПа.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что деформирование агрегированных керамических порошков при ХИП происходит в результате последовательного перемещения и разрушения все более мелких элементов структуры порошкового материала и состоит из нескольких (как правило, пяти) этапов (табл. 2). Пример уплотнения порошкового материала, представленного в [9], свидетельствует, что при прессовании неагрегированных порошков этап, связанный с деформацией агрегатов, отсутствует.

Таблица 2

Этапы уплотнения агрегированных керамических порошков при прессовании

№ этапа ХИП	Механизм уплотнения порошка	Структура материала прессовки
1	перемещение гранул	гранулы
2	дробление гранул, перемещение агрегатов	агрегаты
3	дробление агрегатов, перемещение частиц	частицы
4	дробление крупных частиц	частицы и их фрагменты
5	пластическая деформация частиц	пластически деформированные частицы

Значение коэффициента  $\alpha$  можно использовать для определения действующего на данном этапе механизма деформации порошка. При  $\alpha \approx 0$  происходит пластическая деформация структурных элементов порошка, при  $\alpha \approx 1-2.5$  – эти элементы перемещаются и более плотно укладываются, а при  $\alpha > 2.5-3$  разрушаются пористые элементы структуры порошкового материала.

Также следует отметить целесообразность использования коэффициента сдвигового сцепления  $K$  при оценке прочности агломератов, гранул и агрегатов керамических порошков. Обычно об этой прочности судят по величине давления прессования  $P_y$ , при котором осуществляются смена механизмов уплотнения и переход к очередному этапу прессования [10]. Однако данный критерий является недостаточно достоверным, поскольку указанное давление зависит как от прочности структурных элементов, так и от размера частиц, площади межчастичных контактов, степени агрегирования порошка и пр. Поэтому использование в качестве критерия прочности гранул и агрегатов коэффициента сдвигового сцепления является более оправданным. Коэффициент  $K$  позволяет дать оценку свойствам керамических порошков применительно к технологии ХИП.

### Выводы

1. Процесс деформирования агрегированных керамических порошков при ХИП состоит из нескольких (как правило, пяти) этапов (табл. 2). В случае прессования слабоагрегированных порошков этапа, связанного с деформаци-

ей агрегатов, может не наблюдаться.

2. Значение коэффициента  $\alpha$  указывает на действующий на том или ином этапе прессования механизм деформации и структуру агрегированного порошка.

3. Коэффициент сдвигового сцепления  $K$  характеризует прочность связи между агломератами, агрегатами и частицами порошка и может быть использован в качестве критерия их прочности.

1. *R.G. Pillegu, A.R. Studart, V.C. Pandolfelli*, Amer. Ceram. Soc. Bull. **80**, <sup>1</sup> 6, 27 (2001).
2. *М.И. Кабанова, В.А. Дубок, С.А. Ночевкин, А.Ф. Чистый, П.Ю. Пекиев*, Порошковая металлургия <sup>1</sup> 9, 69 (1991).
3. *Г.Я. Акимов, В.В. Сторож*, Огнеупоры и техническая керамика № 1–2, 47 (1999).
4. *Е.С. Лукин*, Огнеупоры и техническая керамика № 1, 3 (1996).
5. *Я.Е. Бейгельзимер, А.П. Гетманский, Л.И. Алистратов*, Порошковая металлургия № 12, 11 (1986).
6. *Я.Е. Бейгельзимер, Т.Е. Константинова, Е.И. Ляфер*, Порошковые инструментальные стали. Сб. научных трудов ИПМ, ИПМ, Киев 69 (1992).
7. *Г.Я. Акимов, Я.Е. Бейгельзимер, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка*, ФТВД **9**, № 2, 44 (1999).
8. *R.K. McGeary*, J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 513 (1961).
9. *W.F.M. Groot Zevent, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Theunissen, A.J. Burggraaf*, J. Mater. Sci. **25**, 3449 (1990).
10. *D.E. Niesz, R.B. Bennett, M.J. Snyder*, Amer. Ceram. Soc. Bull. **51**, 677 (1972).

*G.Ya. Akimov, Ya.E. Beigelzimer, E.V. Chaika*

#### COMPACTION PECULIARITIES FOR THE AGGREGATED CERAMIC POWDERS DURING THE ISOSTATIC PRESSING

The process of compaction of the aggregated ceramic zirconia and magnesium oxide powders under the cold isostatic pressing has been considered. Peculiarities of the process have been investigated, properties of agglomerates, granules, aggregates, and particles of the powders have been determined.