

Technologia U-FAST w wytwarzaniu przeświecalnej ceramiki Al_2O_3

DR INŻ. KATARZYNA JACH, DR INŻ. MARCIN ROSIŃSKI

GENICORE SP. Z O.O., UL. WÓLCZYŃSKA 133, 01-919 WARSZAWA

1. Wstęp

Nowe, przezroczyste materiały, które można wykorzystać do pracy w trudnych i ekstremalnych warunkach, są wielce pożądane. Wymagania te często spełniają materiały ceramiczne, ale nie wszystkie z nich odporne są na działanie bardzo wysokiej temperatury. Podobnie, nie wszystkie posiadają wystarczająco korzystne właściwości mechaniczne. Obecnie stosowanym materiałem, który spełnia te wszystkie wymagania, jest szafir, będący monokryształem Al_2O_3 o strukturze trygonalnej. Jednak wzrost monokryształu wymaga wyrafinowanych urządzeń i jest bardzo czasochłonny, co prowadzi do znacznego wzrostu kosztów produkcji. Ponadto niezbędna jest obróbka pojedynczych kryształów w celu spełnienia wymagań określonych przez aplikację, co jest trudnym zadaniem. Problemem związanym z hodowlą monokryształów jest również trudność produkcji na dużą skalę.

W obliczu tych wyzwań przeświecalne materiały polikrystaliczne z tlenku glinu wydają się być najbardziej atrakcyjnymi. Charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie, wysoką stabilnością chemiczną i doskonałą odpornością na korozję. Głównymi obszarami zastosowań są więc wysokotemperaturowe wizjery, drobne elementy opancerzenia, detektory podczerwieni oraz koperty emiterów podczerwieni. Jednak proces ich wytwarzania jest trudny. Podstawowym problemem jest dwójłomność. W odróżnieniu od monokryształów ceramika, czyli materiał polikrystaliczny, składa się z ziaren i granic międzyziarnowych, tak więc posiada różne miejsca rozpraszania światła (ze względu na obecność porów) oraz drugą fazę na granicach ziaren. Do jej wytwarzania stosuje się dodatki jonów magnezu, lantanu lub itru, ułatwiające proces spiekania. Jony magnezu dodaje się ze względu na ich wpływ na granicę ziaren (dyfuzja powierzchniowa

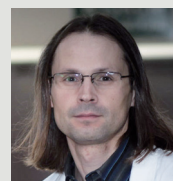
dr inż. Katarzyna Jach



Specjalista w dziale R&D GeniCore, absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Zajmuje się badaniami z zakresu inżynierii materiałowej. Obszar jej zawodowych zainteresowań dotyczy otrzymywania materiałów o szerokim zakresie aplikacyjnym. Znajomość problematyki związanej z różnymi technikami formowania i spiekania wykorzystuje w pracach prowadzonych na rzecz przemysłu.

e-mail: katarzyna.jach@genicore.pl

dr inż. Marcin Rosiński



Prezes spółki GeniCore Sp. z o.o, absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Od blisko 20 lat zajmuje się badaniami i rozwojem nowoczesnych technik spiekania materiałów,

w tym EDC, PPC, SPS, U-FAST. Posiada ponad 10-letnie doświadczenie w rozwoju technologii materiałowych, kierowaniu projektami B+R i zarządzaniu zespołami badawczymi i wdrożeniami. Doświadczenie naukowe zdobywał w międzynarodowych zespołach badawczych, w tym m.in. w Fraunhofer Institute w Niemczech, NIMS (National Institute Materials Science) w Japonii, Stanford University oraz IBM TJ Watson w USA.

e-mail: marcin.rosinski@genicore.pl

STRESZCZENIE

Przeświecalna ceramika Al_2O_3 jest pożądanym materiałem z uwagi na swoje właściwości porównywalne z szafirem. Charakteryzuje się wysoką odpornością na zużycie, wysoką stabilnością chemiczną i doskonałą odpornością na korozję. Głównymi obszarami jej zastosowań są: wysokotemperaturowe wizjery, drobne elementy opancerzenia, detektory podczerwieni oraz koperty emiterów podczerwieni. Do wytwarzania transparentnej ceramiki stosowane są techniki HP, SPS i HIP.

W niniejszej pracy materiały otrzymano z zastosowaniem technologii U-FAST (ang. *Upgraded-Field Assisted Sintering Technology*), jednego z najnowocześniejszych rozwiązań na rynku urządzeń do spiekania. Jest to efektywna i energooszczędna technologia przeznaczona do konsolidacji materiałów proszkowych, w tym nanokrystalicznych.

Procesy spiekania przeprowadzono z wykorzystaniem handlowego proszku tlenku glinu, bez użycia dodatków. Zbadano wpływ parametrów procesu na mikrostrukturę i stopień zagęszczenia uzyskanych spieków, jak również na transmisję w zakresie światła widzialnego.

SUMMARY

U-FAST technology in Al_2O_3 transparent ceramic fabrication

Transparent Al_2O_3 ceramics arouses of great interest due to its properties comparable to sapphire. Alumina is characterized by high wear-resistance, high chemical stability, excellent corrosion resistance. The main areas of its applications are high-temperature light transmitting materials, small armor protection, infrared detectors, IR emitters envelopes. For the production of transparent ceramics, HP and SPS and HIP techniques are used.

In this paper, the materials were made using the U-FAST technology (*Upgraded-Field Assisted Sintering Technology*), one of the most modern solutions on the market of sintering devices. It is an effective and energy-saving technology dedicated to consolidation of powder materials, including nanocrystalline materials.

The sintering processes were carried out using commercial alumina powder without the use of additives. The influence of sintering parameters on the microstructure and density of the obtained sinters, as well as on transmittance in visible range were studied.

SŁOWA KLUCZOWE

U-FAST, SPS, ceramika przezroczysta, tlenek glinu

KEYWORDS

U-FAST, SPS, translucent ceramic, alumina

i ruchliwość ziaren na granicach). Powoduje to wzrost zagęszczenia (np. przez obniżenie energii aktywacji), uniknięcie anormalnego lub anizotropowego rozrostu ziarna, a także ulokowanie atomów i tym samym potencjalną rozpuszczalność kationów domieszek w obszarze granic ziarnowych (np. wakacje tlenowe). Obecność jonów itru zwiększa odporność na pełzanie tlenku glinu i utrudnia rozrost ziarna podczas spiekania. Ze względu na bardzo niską rozpuszczalność w tlenku glinu, silnie segreguje się na granicach ziaren, gdzie utrudnia procesy dyfuzji. Przyjmuje się, że jony lantanu są lepszym inhibitorem rozrostu ziaren, natomiast jony itru lepszym inhibitorem zagęszczania. Należy zaznaczyć, że dodatki te są bardzo małe, więc konieczne jest dodawanie ich w postaci soli, najczęściej azotanów, i niezbędne jest ujednorodnienie mieszanki w roztworze poprzez odpowiednie wymieszanie. Jest to dodatkowy etap pociągający za sobą czas i koszty wytworzenia. Zatem najkorzystniejszym rozwiązaniem jest spiekanie materiałów z czystego (>99,9%) tlenku glinu. Do wytwarzania przeziernej ceramiki stosowane są techniki HP (ang. *Hot Pressing*) i HIP (ang. *Hot Isostatic Pressing*) oraz SPS (ang. *Spark Plasma Sintering*). Dotychczas metodami typu SPS spieki uzyskiwano przy zastosowaniu wysokich ciśnień (>500 MPa), jednak wymaga to zastosowania kosztownych matryc [1, 2]. Stosowane są także dodatki niewielkich ilości innych związków [3–8], co z kolei wymusza zastosowanie dodatkowych procesów technologicznych. Konieczność dogęszczenia materiałów po procesach z zastosowaniem metody HP wymaga natomiast dodatkowego procesu HIP, co wielokrotnie zwiększa koszt wytworzenia materiału [9].

Jednym z najnowocześniejszych rozwiązań na rynku urządzeń do spiekania aktywowanego polem elektrycznym jest U-FAST (*Upgraded-Field Assisted Sintering Technology*) [10, 11]. Zastosowanie krótkotrwałych impulsów prądu o czasie trwania znacznie krótszym (0,8 ms) niż ma to miejsce w dostępnych konkurencyjnych urządzeniach oraz wyższe napięcie zasilacza, wynoszące 14 V, czynią technologię U-FAST efektywną, energooszczędną i dedykowaną do konsolidacji materiałów nanokrystalicznych. W innych sposobach spiekania, jak na przykład HP i HIP, zanieczyszczenia proszku stanowią przeszkodę dla procesów transportu masy podczas procesu spiekania. Technologia U-FAST umożliwia lepszą kontrolę nad procesami dyfuzji. Powstałe podczas spiekania wyładowania iskrowe usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki, ułatwiając powstawanie między spiekanyimi cząstkami proszku aktywnych kontaktów. Prowadzi to do obniżenia temperatury oraz skrócenia czasu spiekania materiałów. Krótkie czasy spiekania oraz zastosowane obciążenie skutkują przegrupowaniem cząstek proszku, co pozwala na uzyskanie jednorodnej mikrostruktury w spieku. Ponadto proszek może być grzany z szybkością w najszerszym zakresie, ok. 1–1500°C/min, a pomiar temperatury ma miejsce w całym zakresie od 0 do 2500°C. Przeprowadzony proces jest rejestrowany w bazie danych, a dodatkowo, dzięki zainstalowanej kamerze, jest monitorowany i nagrywany.

Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości wytworzenia przeziernej w zakresie UV-Vis materiału z tlenku glinu bez zastosowania dodatków ułatwiających spiekanie, a wyłącznie poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu.

2. Procedura eksperymentalna

Do wytworzenia materiałów zastosowano wysokiej czystości proszek tlenku glinu odmiany α (Taimei Chemicals, Japonia) o następujących parametrach:

- czystość >99,99%,
- powierzchnia właściwa mierzona metodą BET = 14,1 m²/g,
- średni rozmiar ziarna D50 = 0,21 μ m.

Spieki otrzymano techniką U-FAST z zastosowaniem urządzenia firmy GeniCore.

Chropowatość powierzchni próbek po polerowaniu określano z użyciem profilometru M400 firmy Mahr.

Gęstość otrzymanych materiałów wyznaczano metodą hydrostatyczną i odnoszono je do gęstości teoretycznej, wynoszącej 3,987 g/cm³. Spieki ważono po uprzednim myciu w płuczce ultradźwiękowej i dokładnym suszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze 150°C przez 60 min.

Mikrostrukturę spieków obserwowano z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego (Carl Zeiss Crossbeam Workstation Auriga).

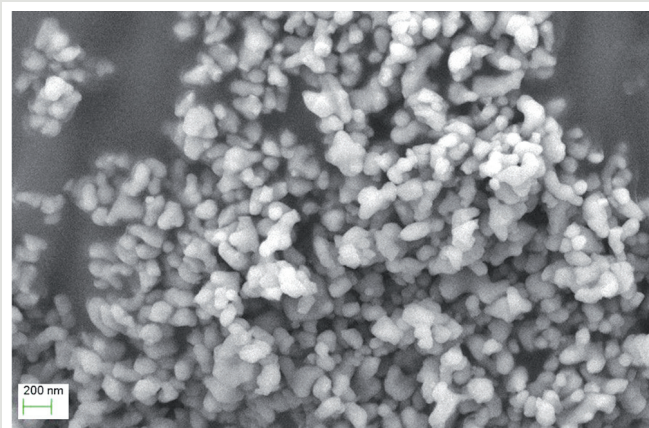
Pomiar transmitancji wykonano spektrofotometrem Cary 500 firmy Varian w zakresie długości fali 0,2–1 μ m.

Następnie spieki poddano obróbce mechanicznej, polegającej na zeszlifowaniu materiału do grubości 1 mm i obustronnym polerowaniu powierzchni. W efekcie uzyskano powierzchnię o chropowatości Ra wynoszącej 0,086±0,013 μ m, mierzonej na odcinku 4,8 mm. Do obserwacji mikrostruktury próbki poddano trawieniu termicznemu w temperaturze 1000°C i czasie 30 minut.

3. Wyniki i ich dyskusja

Wytwarzanie ceramiki zaawansowanej wymaga zastosowania surowców o bardzo dużej czystości, gdyż każde zanieczyszczenie wpływa na zaburzenie jednorodności otrzymywanego materiału. W niniejszej pracy zastosowano proszek o nanometrycznym rozmiarze ziaren oraz o niskim stopniu zaglomerowania. Morfologia proszku pokazana została na rysunku 1.

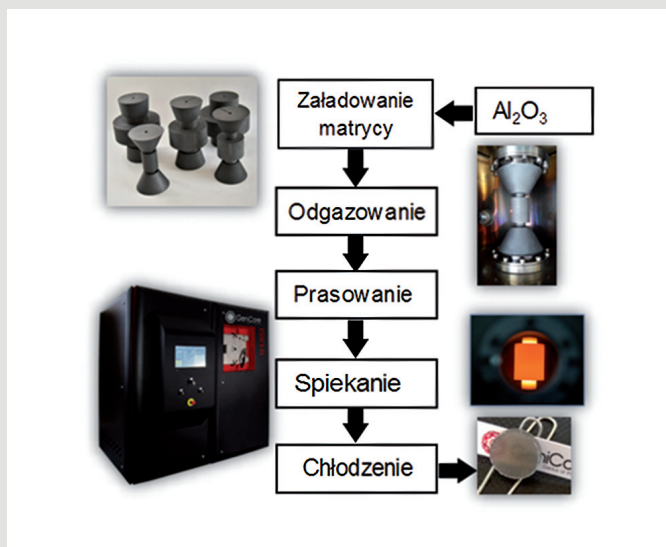
Proszek umieszczano w matrycy wykonanej z grafitu, a następ-



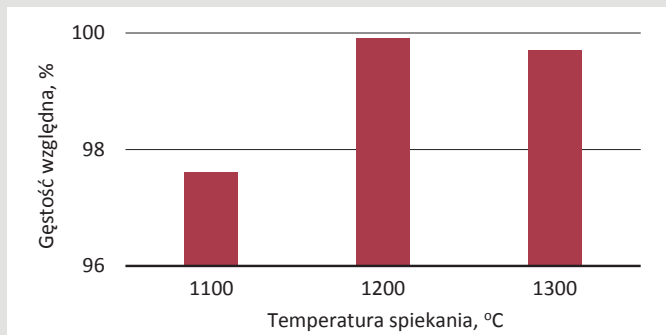
Rys. 1. Morfologia zastosowanego proszku tlenku glinu.

nie poddawano odgazowaniu w wysokiej próżni rzędu 10⁻⁶ mbar. Spiekanie prowadzono pod obciążeniem 100 MPa, w temperaturach z zakresu 1100–1300°C, cały czas zachowując poziom wysokiej próżni. Procesy wygrzewania w temperaturze spiekania trwały od 10 do 45 minut, po czym następował etap chłodzenia próbek (przy zachowaniu wysokiej próżni, 10⁻⁶ mbar). Schemat procesu wytworzenia materiałów przedstawiono na rysunku 2.

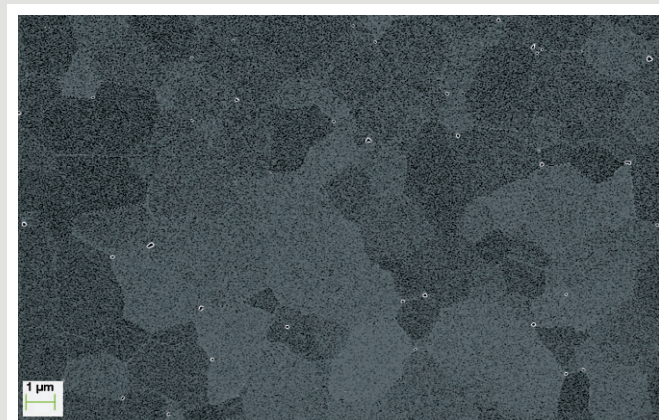
Zbadano wpływ temperatury na stopień zagęszczenia uzyskanych spieków. Wyniki przedstawiono na rysunku 3. Najniższą gęstością charakteryzowała się próbka spiekana w temperaturze 1100°C – zaledwie 97,6% wartości gęstości teoretycznej. Najlepszy wynik uzyskano w przypadku spiekania proszku w temperaturze 1200°C. Czas przetrzymania wynosił 10 minut. Wytworzony materiał miał gęstość 99,9%. Dalsze zwiększanie temperatury wpływało na pogorszenie stopnia zagęszczenia (99,7%) z uwagi na znaczny rozrost ziaren i pojawienie się porowatości wtórnej w punktach potrójnych. Obraz mikrostruktury tego spieku przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 2. Schemat prowadzenia procesu spiekania U-FAST.

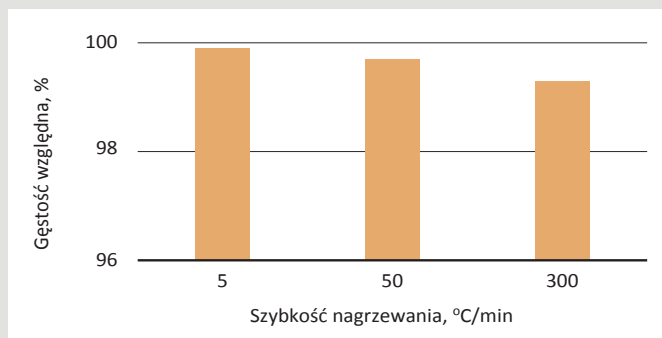


Rys. 3. Wpływ temperatury spiekania na gęstość uzyskanych materiałów.

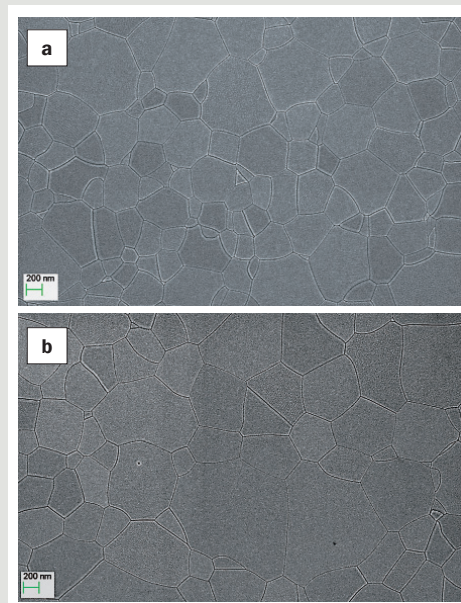


Rys. 4. Mikrostruktura materiału spiekane w temperaturze 1300°C.

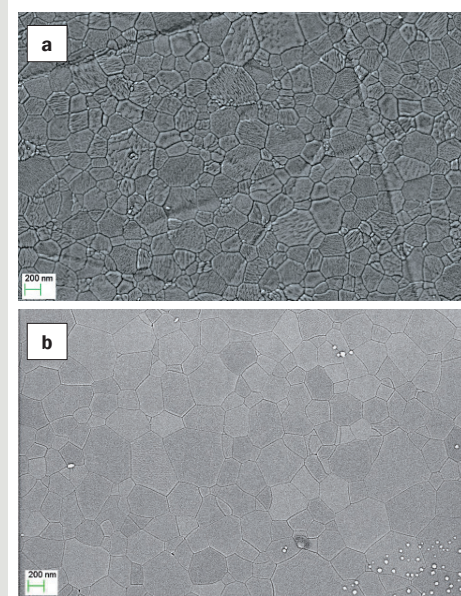
Równie istotnym parametrem w spiekaniu materiałów jest szybkość nagrzewania wsadu do temperatury spiekania. Zbadano wpływ tego parametru na gęstość wytwarzanych materiałów spiekanych w temperaturze 120°C. Czas wygrzewania w temperaturze spiekania, niezależnie od szybkości nagrzewania, wynosił 10 minut. Zastosowano szybkość grzania w szerokim zakresie 5–300°C/min. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 5. Jak widać nagrzewanie proszku ze znaczną szybkością, tj. 300°C/min, nie przyniosło pożądanych rezultatów. Osiągnięto zagęszczenie materiału na poziomie nieco ponad 99%. Zaobserwowano, że wraz ze zmniejszaniem szybkości grzania zagęszczenie ulegało poprawie, osiągając 99,9% wartości gęstości teoretycznej przy zastosowaniu 5°C/min.



Rys. 5. Wpływ szybkości grzania na gęstość spieków z temperatury 1200°C.

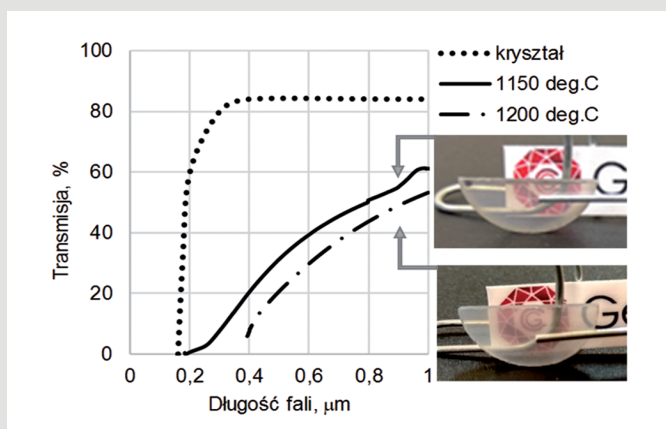


Rys. 6. Wpływ czasu spiekania w temperaturze 1200°C na mikrostrukturę spieków, 10 min (a) oraz 35 min (b).



Rys. 7. Wpływ czasu spiekania w temperaturze 1150°C na mikrostrukturę spieków, 25 min (a) oraz 45 min (b).

Potwierdziły to również przeprowadzone obserwacje mikroskopowe, które zamieszczono na rysunku 6a i b. Jak widać uzyskane spieki, zarówno z procesu, w którym przetrzymanie wynosiło 10



Rys. 8. Transmisja w funkcji długości fali dla spieku o grubości 1 mm, wytworzonego w temperaturach 1150°C/45 min i 1200°C/35 min.

minut, jak i z analogicznego procesu z przetrzymaniem 35 minut, charakteryzowały się brakiem porowatości. Natomiast zaobserwować można, że wydłużenie tego czasu spowodowało wzrost wielkości ziaren.

Jak wiadomo, tlenek glinu charakteryzuje się dwójtomnością, więc granice międzyziarnowe powodują rozproszenie światła. Od wielu lat na rynku dostępne są materiały takie jak Lucalox™. W ich przypadku przeświecalność uzyskano dzięki zmniejszeniu ilości granic, czyli poprzez dążenie do ziaren o jak największym rozmiarze [12]. Jednak zwiększanie rozmiaru ziaren wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych materiału. Korzystniejsze jest zatem, żeby przeświecalność Al_2O_3 uzyskiwać dzięki utrzymaniu możliwie najmniejszych ziaren.

W tym celu obniżono temperaturę spiekania. Na rysunku 7 przedstawiono mikrostrukturę spieków wytworzonych w temperaturze 1150°C. Obniżenie temperatury spiekania o 50°C korzystnie wpłynęło na ograniczenie rozrostu ziaren. Ponadto zaobserwowano, że jest to wystarczająca temperatura do uzyskania spieków o wysokim stopniu zagęszczenia. Gęstość spieków wytworzonych w temperaturze 1150°C wynosiła 99,7% i 99,9% odpowiednio dla czasu wygrzewania 25 i 45 minut.

Spieki po obróbce mechanicznej poddano pomiarowi transmisji. Na rysunku 8 zestawiono zależność transmisji w funkcji długości fali dla spieków uzyskanych w temperaturach 1150°C oraz 1200°C z czasami przetrzymania odpowiednio 45 i 35 minut. Dla porównania przedstawiono również daną zależność dla monokryształu – produktu handlowego (Shanghai Dream Lasers Technology Co. Ltd). Materiały polikrystaliczne wytworzone z wykorzystaniem urządzenia U-FAST charakteryzowały się wysokim stopniem spiekania, co ma bezpośrednie przełożenie na ich przeświecalność. Jak można zaobserwować, materiał po procesie spiekania w temperaturze 1150°C miał wyższą transmitancję w porównaniu do spieku wytworzonego w temperaturze 1200°C. Jest to związane z wielkością ziaren w materiałach, co pokazano na rysunkach odpowiednio 6b i 7b.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono wstępne badania przeświecalnych, polikrystalicznych materiałów z tlenku glinu wytworzonych za pomocą technologii U-FAST. Zbadano wpływ parametrów prowadzenia procesów na gęstość oraz mikrostrukturę spieków. Dodatkowo przeprowadzono pomiary transmitancji w zakresie światła UV i widzialnego. Z danych literaturowych znane jest, iż materiały przeświecalne z tlenku glinu wytwarza się konwencjonalnie takimi technikami jak HP i HIP. Przykładowo Krell i in. [13] zastosowali technikę

HIP do konsolidacji proszku metodą *gelcasting*, stosując dodatek MgO . Prowadząc spiekanie w temperaturze powyżej 1300°C, uzyskali materiał o transmisji ok. 59% dla grubości płytki 0,8 mm. Natomiast Ghanizadeh i in. [14] przeprowadzili proces HP w temperaturze 1400°C, uzyskując materiał o zagęszczeniu 97,5% gęstości teoretycznej. Dopiero po zwiększeniu temperatury do 1600°C uzyskano wartość 99,9%. Spiekając techniką SPS w temperaturze 1200°C, ale z zastosowaniem ciśnienia 500 MPa, uzyskano ceramikę Al_2O_3 o zagęszczeniu 99,9% i transmisji na poziomie 63%. W przypadku obniżenia ciśnienia prasowania do 70 MPa uzyskano materiał o znacznie niższej gęstości 99,2%, a co z tym związane o transmisji nie przekraczającej 40% (dla 640 nm długości fali).

W niniejszej pracy, w wyniku zastosowania technologii U-FAST, uzyskano polikrystaliczny materiał z tlenku glinu charakteryzujący się dobrą przeświecalnością w badanym zakresie spektralnym. Zastosowano wyłącznie proszek tlenku glinu. Ewentualne dodatki ułatwiające spiekanie używane są w bardzo małych ilościach, w postaci soli, najczęściej azotanów, i niezbędne jest ujednorodnienie mieszanki w roztworze poprzez odpowiednie ich wymieszanie. Jest to dodatkowy etap technologiczny, pociągający za sobą czas i koszty wytworzenia produktu. Najkorzystniejszy rezultat prac uzyskano w przypadku procesu spiekania przeprowadzonego już w temperaturze 1150°C z czasem wygrzewania 45 minut. Wytworzono materiał o stopniu zagęszczenia 99,8% gęstości teoretycznej i transmisji bliskiej 45% (dla 640 nm). Dalsza optymalizacja parametrów procesu umożliwi otrzymanie spieków Al_2O_3 o jeszcze lepszych parametrach.

Podziękowania

Praca powstała przy współfinansowaniu z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu POIR 1.1.1.1 Development of technological modules of innovative method to produce SP.

LITERATURA

- [1] Grasso S., Yoshida H., Porwal H., Sakka Y., Reece M., *Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS*, Ceram. Int., 39 (2013), 3243–3248
- [2] Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A., International Patent Publication Number WO 2006/113354 A2
- [3] Roussel N., Lallemand L., Chane-Ching J., Guillemet-Fristch S., Durand B., Garnier V., Bonnefont G., Fantozzi G., Bonneau L., Trombert S., *Highly dense, transparent α - Al_2O_3 ceramics from ultrafine nanoparticles via a standard SPS sintering*, J. Am. Ceram. Soc., 96 (4) (2013), 1039–1042
- [4] Kim B., Hiraga K., Grasso S., Morita K., Yoshida H., Zhang H., Sakka Y., *High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 120 (2012), 116–118
- [5] Lallemand L., Roussel N., Fantozzi G., Garnier V., Bonnefont G., Douillard T., Durand B., Guillemet-Fristch S., Chane-Ching J.-Y., Garcia-Gutierrez D., Aguilar-Garib J., *Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS*, J. Eur. Ceram. Soc., 34 (2014), 1279–1288
- [6] Roussel N., Lallemand L., Durand B., Guillemet S., Ching J.-Y.C., Fantozzi G., Garnier V., Bonnefont G., *Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on spark plasma sintering of transparent alumina*, Ceram. Int., 37 (2011), 3565–3573
- [7] Bojarski S.A., Stuer M., Zhao Z., Bowen P., Rohrer G.S., *Influence of Y and La additions on grain growth and the grain-boundary character distribution of alumina*, J. Am. Ceram. Soc., 97 (2013), 620–630
- [8] Cantwell P.R., Tang M., Stuer M., Zhao Z., Aschauer U., Bowen P., *Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: effect of Mg, Y and La doping*, J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010), 1335–1343
- [9] Trunc M., Klimke J., Zhijian J.S., *Transparent alumina ceramics densified by a combinational approach of spark plasma sintering and hot isostatic pressing*, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016), 4333–4337
- [10] Wachowicz J., Rosiński M., Mątewski D., *Polska firma wprowadza na rynek SPS (Spark Plasma Sintering)*, Materiały Ceramiczne, 68, 3, (2016), 4–7
- [11] U-FAST – nowatorskie urządzenie do spiekania materiałów w technologii SPS, Mechanik, nr 5-6/2018
- [12] Burke J. E., *Lucalox alumina: The ceramics that revolutionaries outdoor lighting*, MRS Bulletin, (1996), 61–68
- [13] Krell A., Klimke J., Hutzler T., *Advanced spinel and sub- μ m Al_2O_3 for transparent armour applications*, J. Eur. Ceram. Soc., 29(2), (2009) 275–281
- [14] Ghanizadeh S., Grasso S., Ramanujam P., Vaidyanathan B., Binner J., Brown P., Goldwassere J., *Improved transparency and hardness in α -alumina ceramics fabricated by high-pressure SPS of nanopowders*, Ceramics International, 43 (2017), 275–281