

KRZYSZTOF PERKOWSKI*
MARCIN OSUCHOWSKI**
IRENA WITOSŁAWSKA***
ADAM WITEK****

Wpływ procesu Hot Isostatic Pressing (HIP) na wybrane właściwości ceramiki z tlenku glinu

Przedstawiono wstępne prace mające na celu określenie wpływu procesu *Hot Isostatic Pressing* (HIP) na wybrane właściwości ceramiki z tlenku glinu. Próbkę spieczoną swobodnie tlenku glinu o znanych parametrach gęstości pozornej i wytrzymałości mechanicznej poddano procesowi hipowania, czyli powtórnego wypalenia w warunkach wysokiego ciśnienia izostatycznego działającego bezpośrednio na próbkę. Proces prowadzono w temperaturze 1600°C przy ciśnieniu izostatycznym argonu równym 300 MPa. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu uzyskano gęstą ceramikę korundową, o gęstości bliskiej 100% wartości gęstości teoretycznej. Wartości wytrzymałości mechanicznej na zginanie próbek poddanych procesowi HIP uległy nieznacznie pogorszeniu w stosunku do próbek, które były tylko spiekane swobodnie.

1. Wprowadzenie

Materiały ceramiczne w ostatnich latach znajdują nowe zastosowania jako materiały optoelektroniczne, balistyczne i przeznaczone na komponenty w produkcji energooszczędnej. Nowe zastosowania ceramiki stwarzają dodatkowe wymagania pod kątem ich właściwości, np. mechanicznych. Parametry materiałów, takie jak: odporność na kruche pękanie, odporność na szok termiczny, czy właściwości optyczne w zakresie widzialnym lub podczerwieni, można uzyskać jedynie modyfikując strukturę ceramiki w kierunku nanostruktur. Praktyczna realizacja takiej modyfikacji jest niezwykle trudnym zadaniem, ponieważ sam proces spiekania implikuje, co wynika z zasad termodynamiki, rozrost ziaren.

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

**** Dr hab. inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

Najsukuteczniejszym sposobem powstrzymania tego zjawiska i w efekcie otrzymania realnych nanostruktur ceramicznych jest wspomaganie procesów spiekania ceramik wysokim ciśnieniem. Użycie kombinacji warunków ciśnienie – temperatura, czyli użycie techniki *Hot Isostatic Pressing* (akronim HIP), jest dla rozwoju badań nad współczesną ceramiką warunkiem koniecznym.

W Zakładzie Nanotechnologii Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych uruchomiono pierwszą w Polsce wysokotemperaturową prasę izostaticzną. Urządzenie to zapewnia kontrolowany przebieg procesu spiekania w temperaturze do 2000°C, przy jednoczesnym ciśnieniu gazu (argonu lub azotu) do 300 MPa.

Większość materiałów ceramicznych, spiekanych pod ciśnieniem izostaticznym gazu w porównaniu do materiałów spiekanych swobodnie, odznacza się lepszymi właściwościami na kruche pękanie [1], podwyższoną odpornością na ściskanie i rozrywanie [2–5], a także większą twardością Vickersa [6–8]. Dotyczy to również materiałów ceramicznych z tlenku glinu, które mają szerokie zastosowanie, nie tylko z powodu ich właściwości mechanicznych, ale ze względu na ich dobre właściwości elektryczne i optyczne. Właściwości te są ściśle powiązane z mikrostrukturą: porowatością, wielkością i rozkładem wielkości ziaren [7].

Istotnym zagadnieniem jest uzyskanie ceramiki o gęstości bliskiej 100%, przy jednoczesnym uniknięciu rozrostu ziaren [9].

Zmiana właściwości materiałów zagęszczanych metodą HIP polega na dogęszczeniu materiału poprzez usunięcie resztkowej porowatości zamkniętej, mikro-pęknięć, zmniejszenie i ujednorodnienie granicy faz [10].

2. Część eksperymentalna

2.1. Charakterystyka materiału wybranego do badań

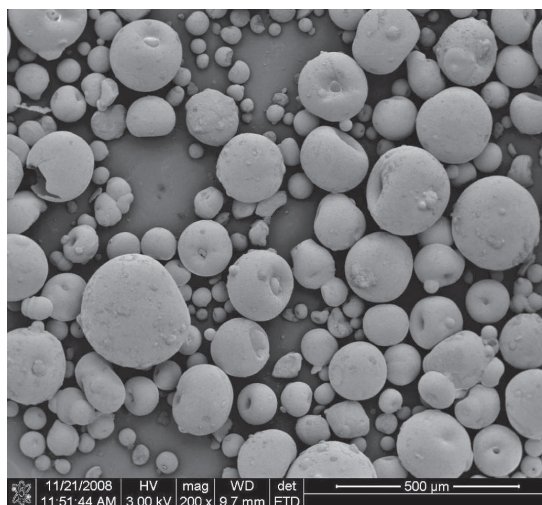
Do badań użyto tlenku glinu produkowanego przez firmę Nabaltec w postaci granulatu „ready to press” o symbolu GRANALOX NM 9922 I. Materiał ten cechuje się właściwościami podanymi w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości materiału [dane producenta]

Parametr analizowany	Jednostka	Wartość
Al ₂ O ₃	[%]	min. 99,7
Na ₂ O	[%]	max. 0,1
Wilgotność	[%]	0,1–0,3
Strata prażenia (20–1100°C)	[%]	3,8–4,8
Średnia wielkość ziarna D ₅₀	[μm]	50–80
Gęstość po spiekaniu (1600°C – 2 h)	[g/cm ³]	3,88
Gęstość nasypowa	[kg/m ³]	1,050–1,180
Gęstość wypraski (180 MPa, jednoosiowo)	[g/cm ³]	2,28
Skurczliwość liniowa	[%]	16,8–17,8

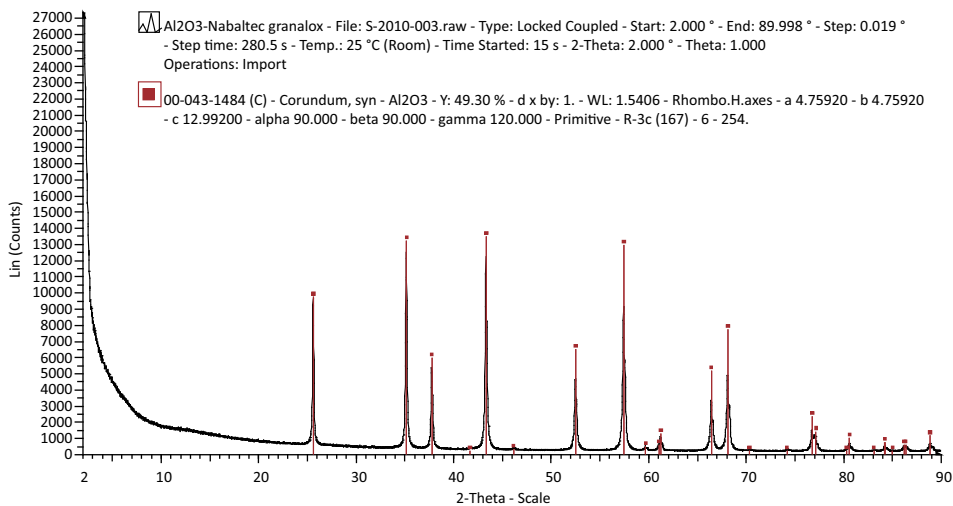
Morfologię granulatu przedstawiono na rycinie 1.



Źródło: Ryciny 1–9 opracowanie własne.

Ryc. 1. GRANALOX NM 9922 I – Nabaltec, obraz SEM

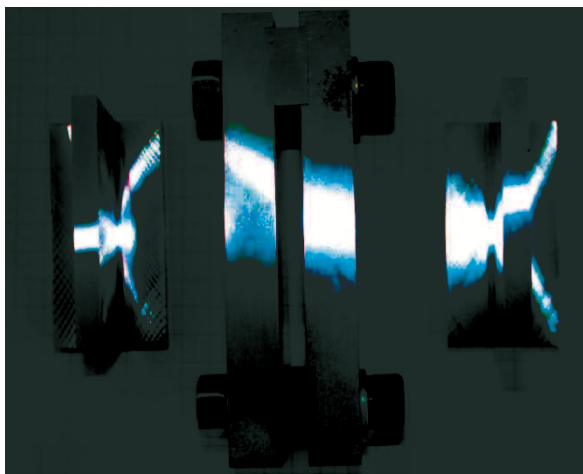
Analizę składu fazowego jakościowego surowca wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego D8 Discover firmy Bruker AXS. Rejestrację danych przeprowadzono w zakresie kątowym $2-90^{\circ} 2\theta\text{CuK}\alpha$, stosując krok $0,02^{\circ}$, czas zliczeń: 2 sekundy na krok. Stwierdzono, że jedyną fazą krystaliczną, występującą w próbce w koncentracji umożliwiającej wykrycie, jest korund ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) (ryc. 2).



Ryc. 2. GRANALOX NM 9922 I – dyfraktogram

2.2. Przygotowanie próbek do badań

W celu wyboru próbek do procesu zagęszczania metodą HIP z granulatu tlenku glinu przygotowano, metodą prasowania jednoosiowego jednostronnego, próbki w postaci prostopadłościanów o wymiarach: 80 x 8 x 8 mm, z użyciem formy przedstawionej na rycinie 3, przy ciśnieniu roboczym 100 MPa.



Ryc. 3. Forma do prasowania

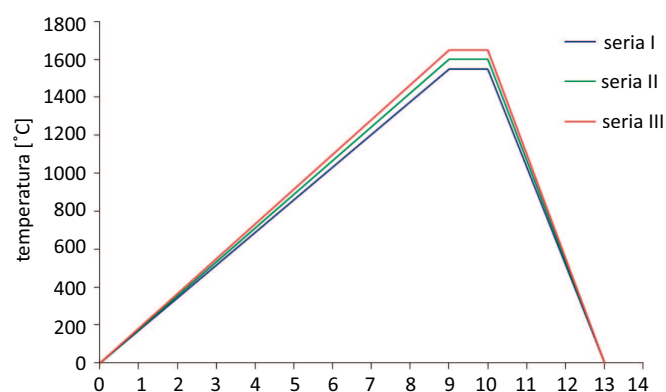
Tak przygotowane próbki spiekano swobodnie w komorowym piecu elektrycznym firmy Nabertherm, w temperaturze 1550°C (seria I), 1600°C (seria II) i 1650°C (seria III), z przetrzymaniem 1 h w zadanej temperaturze. Parametry procesu spiekania podano w tabeli 2, a na rycinie rysunku 4 przedstawiono krzywe spiekania.

Tabela 2

Parametry procesu spiekania (T_p – temperatura początkowa, T_k – temperatura końcowa)

	T_p [°C]	T_k [°C]	Czas [h]	Szybkość grzania [°C/min]
SERIA I	25	1 550	9,0	3
	1 550	1 550	1,0	0
	1 550	40	3,0	8
SERIA II	25	1 600	9,0	3
	1 600	1 600	1,0	0
	1 600	40	3,0	8
SERIA III	25	1 650	9,5	3
	1 650	1 650	1,0	0
	1 650	40	3,0	8

Źródło: Opracowanie własne.

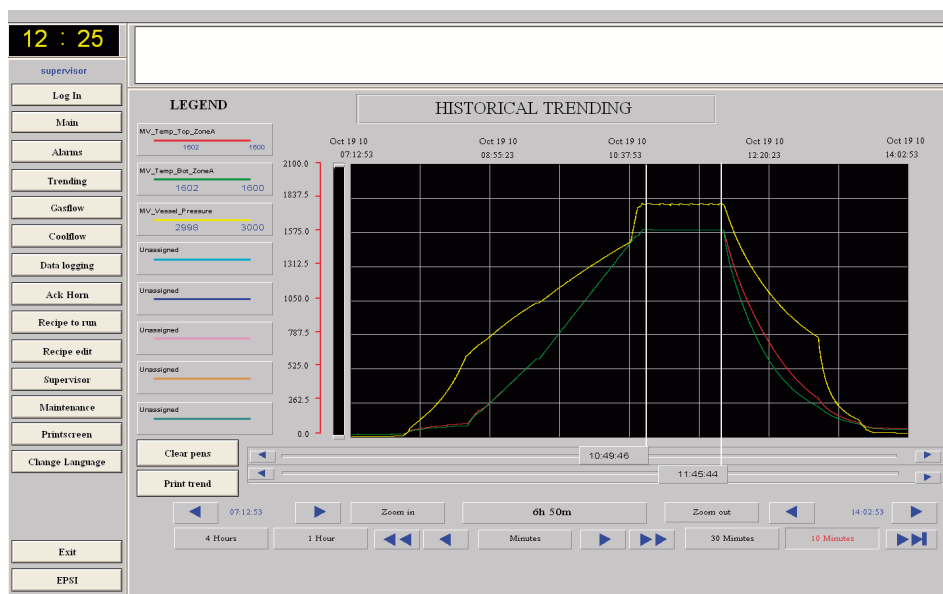


Ryc. 4. Krzywe temperaturowe procesu spiekania kształtek alundowych

Dla spieków wykonano badania gęstości pozornej i wytrzymałości na zginanie. Seria próbek o maksymalnych wartościach tych parametrów została wybrana do procesu dogęszczania metodą HIP. Proces HIP prowadzono w temperaturze 1600°C przy ciśnieniu izostatycznym argonu równym 300 MPa. Tak zadane parametry utrzymywano przez 1 h, w urządzeniu pokazanym na rycinie 5. Cykl procesu HIP (ciśnienie – temperatura – czas) zobrazowano na rycinie 6.



Ryc. 5. HIP uruchomiony w Zakładzie Nanotechnologii ICiMB



Ryc. 6. Zależność czasowa ciśnienia i temperatury w procesie HIP

2.3. Wyniki badań spieków korundowych

Wyniki badań gęstości pozornej

Gęstość pozorną ρ_p [g/cm^3] oznaczono metodą hydrostatyczną i obliczano według zależności:

$$\rho_p = m_1 \cdot \rho_c / (m_2 - m_3) \quad (1)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki wysuszonej [g],

m_2 – masa próbki nasyconej cieczą [g],

m_3 – masa próbki nasyconej cieczą, zważonej w cieczy [g],

ρ_c – gęstość cieczy stosowanej do nasycania i hydrostatycznego ważenia [g/cm^3].

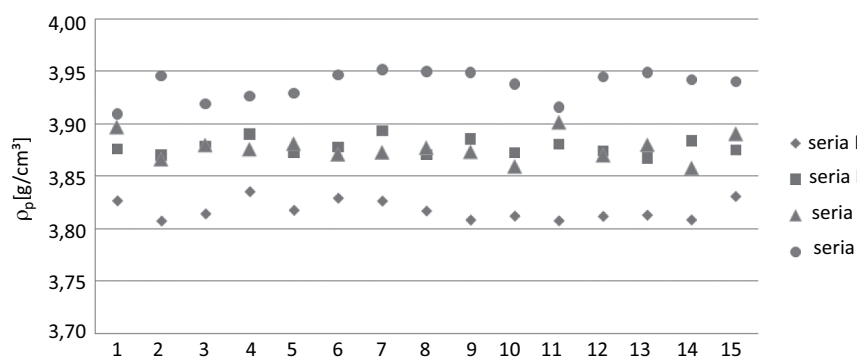
Wartości gęstości pozornej dla poszczególnych spieków podano w tabeli 3 i na rycinie 7.

Tabela 3

Wartości gęstości pozornej dla poszczególnych serii spieków
(SD – odchylenie standardowe, ρ wzg.)

Nr próbki	ρ_p [g/cm ³]			
	seria I	seria II	seria III	po HIP
1	3,83	3,88	3,90	3,91
2	3,81	3,87	3,87	3,95
3	3,81	3,88	3,88	3,92
4	3,84	3,89	3,88	3,93
5	3,82	3,87	3,88	3,93
6	3,83	3,88	3,87	3,95
7	3,83	3,89	3,87	3,95
8	3,82	3,87	3,88	3,95
9	3,81	3,89	3,87	3,95
10	3,81	3,87	3,86	3,94
11	3,81	3,88	3,90	3,92
12	3,81	3,87	3,87	3,94
13	3,81	3,87	3,88	3,95
14	3,81	3,88	3,86	3,94
15	3,83	3,88	3,89	3,94
Średnia	3,82	3,88	3,88	3,94
SD	0,01	0,01	0,01	0,01

Źródło: Jak w tab. 2.



Ryc. 7. Wartości gęstości pozornej dla poszczególnych serii spieków Al₂O₃

Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej

Przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie otrzymanych spieków korundowych. Zrealizowano je w celu określenia optymalnej temperatury spekania, ze względu na kryterium wytrzymałości mechanicznej. Badania wykonano na prasie typu LLOYD Instruments LR 10 K, metodą zginania trójpunktowego.

Wytrzymałość na zginanie spieku W_{zg} obliczano na podstawie zależności:

$$W_{zg} = (3Plr)/(2bh^2R) \cdot 10^{-2} \text{ [MPa]} \quad (2)$$

gdzie:

P [N] – siła łamiąca (obciążenie stałe),

l [cm] – odległość między pryzmatami,

r [cm] – odległość od punktu zerowego do punktu, w którym nastąpiło złamanie próbki,

b [cm] – szerokość belki w miejscu złamania,

h [cm] – wysokość belki w miejscu złamania,

R [cm] – odległość między osią ruchomej dźwigni aparatu a środkiem górnego pryzmatu.

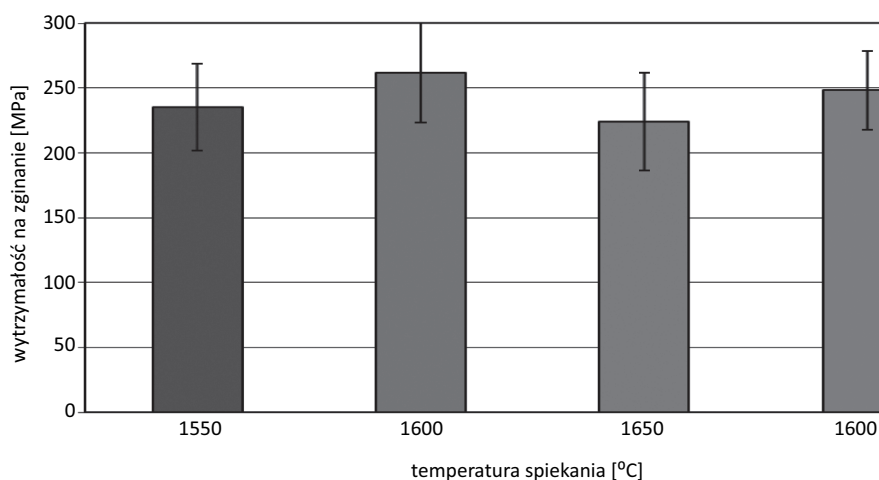
Na rycinie 8 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie W_{zg} , natomiast w tabeli 4 podano średni wynik wytrzymałości na zginanie spieków korundowych z danej serii wraz z obliczonym modułem Weibulla.

T a b e l a 4

Wytrzymałość mechaniczna na zginanie spieków korundowych

Właściwości mechaniczne spieków z Al_2O_3		
T_s [°C]	W_{zg} [MPa]	moduł Weibulla
1550	236 ± 33	6,2
1600	262 ± 38	7,3
1650	224 ± 38	6,5
1600 HIP	248 ± 30	9,2

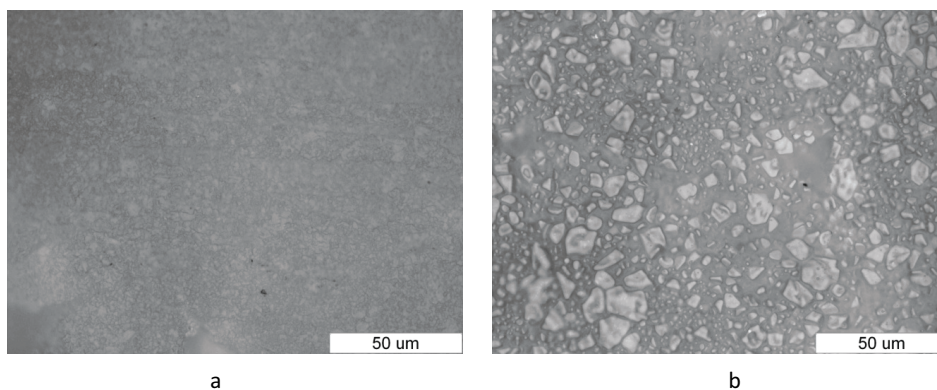
Ź r ó d ł o: Jak w tab. 2.



Ryc. 8. Wytrzymałość na zginanie próbek Al_2O_3

Wyniki badań morfologii powierzchni spieków

Do badań z wykorzystaniem mikroskopu optycznego firmy Olympus losowo wybrano próbkę spiekaną w temperaturze 1600°C i próbkę uzyskaną w wyniku procesu HIP. Na rycinie 9 przedstawiono obraz morfologii powierzchni obu próbek (a – spiekanej swobodnie w temperaturze 1600°C , b – otrzymanej w wyniku procesu HIP w temperaturze 1600°C przy ciśnieniu izostatycznym argonu równym 300 MPa).



Ryc. 9. Zdjęcia powierzchni próbek: a – spiekanej swobodnie w temperaturze 1600°C , b – otrzymanej w wyniku procesu HIP w temperaturze 1600°C przy ciśnieniu izostatycznym argonu równym 300 MPa

3. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników badań próbek spiekanych swobodnie stwierdzono, że najbardziej optymalną temperaturą spiekania jest 1600°C. Seria spieków otrzymana w wyniku wypalania w tej temperaturze charakteryzowała się najwyższą wartością gęstości pozornej i jednocześnie najwyższą wytrzymałością na zginanie.

Spieki z tej serii, w wyniku procesu HIP, przeprowadzonego w temperaturze 1600°C przy ciśnieniu izostaticznym argonu równym 300 MPa, zwiększyły swoją gęstość pozorną z 3,88 do 3,94 g/cm³, co stanowi 99,9% gęstości teoretycznej.

Wartości wytrzymałości mechanicznej na zginanie próbek poddanych procesowi HIP uległy nieznacznemu pogorszeniu w stosunku do próbek, które były tylko spiekane swobodnie w temperaturze 1600°C, z wartości 262 do 248 MPa. Należy jednak podkreślić, że rozrzut wartości wytrzymałości mechanicznej na zginanie jest mniejszy w stosunku do wartości dla próbek spiekanych swobodnie.

Na powierzchniach próbek otrzymanych w wyniku procesu hipowania zaobserwowano wyraźny rozrost ziaren w stosunku do powierzchni próbek spiekanych swobodnie.

Obliczony moduł Weibulla dla spieków z tlenku glinu wskazuje na różnice między próbkami spiekanyymi swobodnie a kształtkami, które dodatkowo były poddane procesowi spiekania pod ciśnieniem izostaticznym argonu. Wartość modułu Weibulla dla kształtek z Al₂O₃ (HIP) jest wyraźnie większa niż dla kształtek spiekanych swobodnie. Może to świadczyć o większej jednorodności mikrostruktury badanych próbek, zmniejszeniu porowatości w wyniku procesu HIP, co niestety nie przekłada się bezpośrednio na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej kształtek. Efekt rozrostu ziaren dominuje nad efektem zmniejszenia porowatości w próbkach, które powtórny raz zostały poddane procesowi spiekania, z tą różnicą, że pod zwiększonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu uzyskano ceramikę korundową, o gęstości bliską 100% wartości gęstości teoretycznej. Nie udało się jednak zapewnić takich warunków prowadzenia procesu HIP, aby uniknąć rozrostu ziarna, co najprawdopodobniej wpłynęło na nieznaczne pogorszenie wytrzymałości mechanicznej na zginanie. Próbkki były spiekane swobodnie w temperaturze 1600°C, a następnie poddane procesowi HIP z zastosowaniem tej samej temperatury. Dwukrotne wydłużenie czasu spiekania w stosunku do kształtek spiekanych swobodnie było prawdopodobnie odpowiedzialne za rozrost ziaren.

Prace będą kontynuowane w celu określenia optymalnych warunków prowadzenia procesu HIP, zapewniających uzyskanie ceramiki całkowicie zagęszczonej przy jednoczesnym uniknięciu rozrostu ziaren.

Literatura

- [1] Muchtar A., Lim L.C., *Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina*, „Acta Materialia” 1998, Vol. 46, No. 5, s. 1683–1690.
- [2] Chantikul P., Bennisson S.J., Lawn B.R., *Role of grain size in the strength and R-curve properties of alumina*, „Journal of the American Ceramic Society” 1990, Vol. 73, No. 8, s. 2419–2427.
- [3] Seidel J., Claussen N., Rödel J., *Reliability of alumina ceramics: effect of grain size*, „Journal of the European Ceramic Society” 1995, Vol. 15, s. 395–404.
- [4] Rice R.W., *Review ceramic tensile strength-grain size relations: grain sizes, slopes, and branch intersections*, „Journal of Materials Science” 1997, Vol. 32, s. 1673–1692.
- [5] O Y.T. Koo J.B., Hong K.J., Park J.S., Shin D.C., *Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina*, „Materials Science and Engineering” 2004, Vol. A 374, s. 191–195.
- [6] Skrovanek S.D., Bradt R.C., *Microhardness of a grain-grain-size Al_2O_3* , „Journal American of the Ceramic Society” 1979, Vol. 62, No. 3/4, s. 215–216.
- [7] Rice R.W., Wu C.C., Borchelt F., *Hardness–Grain-size relations in ceramics*, „Journal American of the Ceramic Society” 1994, Vol. 78, No. 4, s. 2539–2553.
- [8] Krell A., Blank P., *Grain size dependence of hardness in dense submicrometer alumina*, „Journal American of the Ceramic Society” 1995, Vol. 78, No. 4, s. 1118–1120.
- [9] Hsu Y.F., Wang S.F., Wang Y.R., Chen S.Ch., *Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina*, „Ceramic International” 2008, Vol. 34, s. 1183–1187.
- [10] Nivot C., Valdivieso F., *Microstructure refinement of alumina: Optimisation by gas pressure sintering process*, „Ceramic International” 2008, Vol. 34, s. 1595–1602.

KRZYSZTOF PERKOWSKI
MARCIN OSUCHOWSKI
IRENA WITOSŁAWSKA
ADAM WITEK

INFLUENCE OF HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP) PROCESS ON SELECT PROPERTIES OF ALUMINA CERAMIC

In this paper we present introductions works which main target is term Hot Isostatic Pressing (HIP) process on select properties alumina ceramic. Freely sintered alumina samples about knows parameter such as apparently density and mechanical durability submit (HIP) process the other hand samples submit again sinter in other condition such as temperature 1600°C and isostatic argon pressure equally 300 MPa. In our experiment we obtain very density alumina ceramic. Density obtained ceramic was relative 100% theoretical density. Values mechanical durability on bend samples after HIP process were a bit worse than samples which were sinter freely.