

ОКСИД АЛЮМИНИЯ И АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3

Рассмотрены свойства оксида алюминия, связанные с его применением, разновидности промышленных продуктов, способы производства в дисперсном состоянии, в виде поликристаллической керамики и монокристаллических изделий, а также химические аспекты технологических процессов.

Ключевые слова: оксид алюминия, алюмооксидная керамика, абразивы, композиты.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ И ЕГО ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО [1–5]

Оксид алюминия¹ обладает такими полезными свойствами, как высокие температура плавления, твердость и прочность, износостойчивость, химическая стойкость. Сапфир и рубин — монокристаллический корунд с примесями (Ti, Fe и Cr), которые дают окрашивание (синий, красный цвет), известны в ювелирном деле. Синтетические бесцветные лейкосапфиры применяют для производства высокопрочных оптических элементов в иллюминаторах, в качестве активных элементов в лазерах и т. п. Поликристаллический Al_2O_3 имеет относительно низкую стоимость, является одним из самых широко распространенных керамических материалов и используется как огнеупор, как изолятор в электротехнике, для износостойких деталей механизмов, как абразивный материал для механической обработки и т. п. В электронике применяют диэлектрические подложки как из поликристаллического Al_2O_3 , так и из монокристаллического. Большая часть производимого $\alpha-Al_2O_3$ идет как промежуточный продукт на получение алюминия путем электролиза в расплаве. Белый цвет спеченного Al_2O_3 (в отличие от прозрачного сапфира) обусловлен рассеянием света на порах и включениях примесных фаз. Оксид алюминия используется в некоторых композиционных мате-

риалах как наполнитель (волокна Al_2O_3) или как матрица (например, с волокнами SiC в качестве армирующих). Помимо прочего, Al_2O_3 обладает биосовместимостью и используется в медицине для имплантатов, в том числе для синтетических хрусталиков глаза. Благодаря высоким механическим показателям, малой плотности и доступности Al_2O_3 является самым распространенным материалом керамической броневой защиты.

Разнообразие применения обусловлено многообразием полезных характеристик Al_2O_3 . Некоторые его свойства приведены в табл. 1 наряду со свойствами других широко распространенных оксидов, которые могут присутствовать в алюмооксидных материалах как примеси или специально введенные добавки. Приведенные значения показателей свойств относятся как к кристаллическим (и аморфным в случае SiO_2) материалам, так и к плотной спеченной керамике; последнее справедливо в большей степени для базы данных [6]. Так, диапазон значений плотности γ подразумевает ряд технических продуктов.

Характерно, что по твердости H корунд превосходит любые другие оксиды и обладает также очень высоким пределом прочности при сжатии σ_c . По пределам прочности при изгибе σ_f и растяжении σ_t , а также трещиностойкости K_{Ic} он уступает некоторым оксидам, например ZrO_2 . По износостойкости поликристаллический Al_2O_3 (плотная корундовая керамика) превосходит монокристаллический (сапфир). Корундовая керамика, сапфир являются наилучшими изоляторами среди доступных оксидов, исключая SiO_2 , который обладает значительно более высокой пробойной напряженностью электрического поля (электрической прочностью) E_{br} и, по некоторым данным, более высоким удельным электрическим

¹ Если упоминается просто оксид алюминия Al_2O_3 , часто подразумевается корунд $\alpha-Al_2O_3$ (хотя в строгом понимании Al_2O_3 включает все, в том числе метастабильные, модификации).



А. М. Абызов
E-mail: andabyz@mail.ru

Таблица 1. Некоторые свойства оксидов алюминия, кремния, циркония, титана и магния

Свойство	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	ZrO_2	TiO_2	MgO	Источник
Плотность γ , г/см ³	3,99	2,20–2,65	(5,80–6,05)* ³	4,24	3,58	[1]
	3–3,98	2,20* ¹ , 2,65* ²	5–6,15	4	3,54–3,58	[6]
Температура плавления T_m , °C	2054	1710* ⁴	2710	1855	2852	[1]
Предел прочности, МПа:						
при изгибе σ_f	282	310	430–720* ³	340	441	[1]
	152–800	110–200	177–1000	140	100–200	[6]
при сжатии σ_c	2550–3100	680–1380	1850* ³	800–940	1300–1380	[1]
	690–5500	2070* ¹ , (690–1380)* ²	1200–5200	680	830–1670	[6]
Модуль упругости E , ГПа	365–393	73	200* ³	248–282	303	[1]
	215–413	66–75	100–250	230	270–330	[6]
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	–	–	(7–15)* ³	–	–	[1]
	3,3–5,0	0,62–0,67	1–8	3,2	2,7–2,8	[6]
Твердость:						
по Виккерсу HV , ГПа	20,6–29,4	8	14,4, 15,7	–	7,4	[1]
	5,5–22,0	4,5–9,5	5,5–15,8	8,6	5–7	[6]
по Моосу HM	9	7	6,5* ⁵	7,0–7,5	5,5–6,0	[1]
	9	7	8	6,5	–	[7]
ТКЛР, ppm/K	7,1–8,3	0,55	10,1* ³	7,1	11,5	[1]
	4,5–10,9	0,4* ¹ , 12,3* ²	2,3–12,2	–	9–12	[6]
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	36–39	1,4	(1–2)* ³	7,4* ⁶ , 10,4* ⁷	50–75	[1]
	12,0–38,5	1,4* ¹ (6,2* ⁶ , 10,6* ⁷)* ²	1,7–2,7	11,7	30–60	[6]
Удельное объемное электросопротивление ρ , Ом·см	2·10 ¹⁷	10 ¹⁴	–	10 ¹³	10 ⁹	[1]
	10 ¹² –10 ¹⁸	(10 ¹² –10 ¹⁶)* ¹ , (>10 ¹⁸)* ²	10 ⁷ –10 ¹²	10 ¹²	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	[6]
Электрическая прочность E_{br} , кВ/мм	13	(470–670)* ¹	11	–	–	[8]
	8–43	15–40	4–6	4	6–10	[6]
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r	9,3* ⁸ , 11,5* ⁹	4,4* ⁸ , 4,6* ⁹	12,5	86* ⁸ , 170* ⁹	9,6	[8]
	7,8–11,1	3,6–4,2	10–23	85	6,8–9,6	[6]

*¹ Кварцевое стекло.

*² Кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$).

*³ Кубический, частично стабилизированный MgO (~3 мас. %).

*⁴ Кристобалит, в который переходит кварц при нагреве.

*⁵ Бадделейт.

*⁶ Перпендикулярно кристаллографической оси c ($\perp c$).

*⁷ Параллельно кристаллографической оси c ($\parallel c$).

*⁸ Компоненты тензора по главным осям кристалла ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$).

*⁹ Компонента тензора по главным осям кристалла (ϵ_{33}).

сопротивлением ρ (см. табл. 1). Приводимые в разных источниках значения многих свойств могут различаться. В первую очередь это касается таких структурно-чувствительных механических свойств, как прочность и трещиностойкость и особенно E_{br} . Величина E_{br} зависит от рода электрического напряжения (переменное или постоянное) и до определенного предела от толщины слоя диэлектрика [9]. Поэтому сопоставление данных по E_{br} из разных источников часто затруднительно или некорректно.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_r Al_2O_3 , составляющая около 10, хотя и выше, чем у большинства диэлектриков, но все же относительно невысока по сравнению с TiO_2 (~10²), титанатом бария (~10³) и т. п. По значению $\epsilon_r < 15$ Al_2O_3 попадает в группу материалов с низкой диэлектрической проницаемостью [10]². Это несколько ограничивает применение Al_2O_3 в электрических

конденсаторах, СВЧ-резонаторах. Тем не менее известны типы конденсаторов с диэлектрическим слоем Al_2O_3 (тонкопленочные, электролитические). Кроме того, Al_2O_3 представляет интерес в СВЧ-технике, поскольку сапфир обладает минимальными значениями тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ среди известных веществ [11]. Это позволяет использовать непористый мелкозернистый Al_2O_3 высокой чистоты для резонаторов высокой добротности в низкочастотных осцилляторах. Некоторые добавки (например, TiO_2 в количестве 0,25 мас. %) улучшают диэлектрические свойства Al_2O_3 — уменьшают диэлектрические потери.

Теплопроводность λ Al_2O_3 при комнатной температуре заметно выше, чем у большинства металлов. Среди оксидов Al_2O_3 уступает в теплопроводности только MgO (~60 Вт/(м·К)) и BeO (230–370 Вт/(м·К)) [12]. При повышенных требованиях к теплоотводу для диэлектрических подложек вместо Al_2O_3 используют AlN (λ от 140–200 Вт/(м·К) для поликристаллической керамики и до 320–350 Вт/(м·К) для монокристаллов). ТКЛР Al_2O_3 выше, чем у керамических материалов (спеченные карбиды, нитриды, муллит, кордиерит и др.).

² Имеется альтернативная классификация, согласно которой материалы с $\epsilon_r > 7$ (больше, чем у нитрида кремния), в том числе Al_2O_3 , попадают в группу высокой диэлектрической проницаемости.

Стабильная кристаллическая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) имеет гексагональную структуру. В ней анионы кислорода плотно упакованы в гексагональную подрешетку, а гораздо меньшие по размеру катионы алюминия занимают 2/3 октаэдрических центров внедрения в кислородную подрешетку. Природное сырье с содержанием Al_2O_3 примерно до 98 % или чистый корунд называют также глиноземом. При кристаллизации из водных растворов или дегидратации гидроксидов алюминия образуются метастабильные кристаллические фазы (кубический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.). Выше 1000 °С метастабильные фазы превращаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом для завершения перекристаллизации может требоваться температура до 1450 °С. Метастабильные фазы Al_2O_3 имеют ограниченное применение преимущественно как сорбенты, носители катализаторов, сырье для получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Гидроксид алюминия имеет два стехиометрических состава: $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (последний называют также оксигидроксидом). Каждое из этих соединений существует в виде двух кристаллических форм — α и γ . Кроме того, известен аморфный гидроксид алюминия переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Химическая активность убывает в ряду: аморфный гидроксид > байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ > гиббсит (гидрагиллит) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ > бёмит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ > диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Корундовая керамика обладает высокой химической стойкостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере, как в кислотной, так и в щелочной среде. Инертность Al_2O_3 связана, в частности, с тем, что он имеет теплоту образования выше, чем большинство других оксидов (ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO и др.).

Изделия из Al_2O_3 изготавливают обычными для технической керамики методами. Тонкоизмельченный порошок Al_2O_3 с размером частиц порядка 0,2–5,0 мкм, обычно с органической связкой, прессуют в форме; прессованную заготовку сушат и отжигают при 1500–1800 °С. Временная органическая связка может вводиться во всю массу порошка Al_2O_3 либо путем формирования и сушки гранул, которые затем отпрессовывают. Температура спекания повышается с увеличением чистоты Al_2O_3 в сырье. Для корундовой керамики высокой чистоты (> 99,7 %) температура спекания может достигать 1900–2000 °С. Часто для удаления связки и следов воды и других летучих примесей применяют медленный нагрев или выдержку при промежуточной температуре (кальцинирование). Вообще, методы изготовления керамики из Al_2O_3 могут быть самыми разными: экструзия, сухое прессование, литье под давлением, шликерное литье, изостатическое прессование (сухое или влажное), горячее изостатическое прессование. Монокристаллический Al_2O_3 (сапфир) изготавливают методом выращивания кристаллов из расплава при более высокой температуре (выше точки плавления 2054 °С), используя сырье более высокой чистоты, чем для получения корундовой керамики, которая обладает поликристаллической структурой.

Ряд свойств алюмооксидной керамики очень сильно зависит от примесей в исходном порошке. Как правило, промышленно выпускаемые порошки Al_2O_3 содержат примеси оксидов кремния, кальция, магния, натрия, калия. SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O плавятся при более низкой температуре, чем Al_2O_3 , и при спекании образуют жидкости. Эти жидкости способствуют формированию более плотной керамики, но ухудшают ее механические свойства при высоких температурах (прочность, сопротивление ползучести). Самой распространенной примесью является SiO_2 (кремнезем). Стекла, образующиеся из оксидных примесей, как правило, сегрегируются на границах зерен спеченного материала. Такие примеси из исходного минерального сырья, как Na_2O , однозначно являются нежелательными, так как ухудшают свойства алюмооксидной керамики (механические, теплопроводность и т. п.). Чистый Al_2O_3 спекается по твердофазному механизму. Только очень ограниченное количество коммерческих продуктов может быть классифицировано как полученные в условиях твердофазного спекания. Показано, что корундовая керамика чистотой 99,98 % и ниже содержит на границах зерен тонкие аморфные пленки состава $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$.

Некоторые примеси вводят как специальные добавки к Al_2O_3 . Введение добавок приводит к снижению температуры спекания, что облегчает процесс изготовления керамики и уменьшает его стоимость. Наиболее популярным из модификаторов, вводимых в малых количествах (1–3 мас. % или менее, в количестве до сотых долей процента), является MgO , который подавляет аномальный рост зерен корунда. Аномальный рост зерна вызывают многие примеси, когда их концентрация превышает предел растворимости в корунде (~0,03 мас. % SiO_2 , ~0,003 мас. % CaO и т. п.). В отличие от MgO другие модифицирующие добавки обычно обеспечивают жидкофазное спекание. Часто это происходит за счет непосредственного введения или образования в ходе спекания относительно легкоплавких эвтектик, например эвтектики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Предельное снижение температуры спекания корунда до 1300 °С при жидкофазном механизме обеспечивает добавка MnO--TiO_2 [13]. Введенные модификаторы обычно концентрируются на границах зерен спекаемого корунда, что ограничивает рост зерен изготавливаемой керамики и, таким образом, обеспечивает высокие механические показатели. Хотя, например, такая добавка, как TiO_2 , приводит не к снижению, а к увеличению размера зерен корундовой керамики.

ZrO_2 в виде частично стабилизированного (обычно примесью порядка 3 мас. % Y_2O_3) тетрагонального ZrO_2 может вводиться в Al_2O_3 в значительных количествах (10–30 мас. %), так что продукт спекания представляет собой композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и обычно обозначается ZTA. Добавки ZrO_2 существенно увеличивают прочность и ударную вязкость. Вообще говоря, состав кера-

мики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ может варьироваться в полном диапазоне от Al_2O_3 до ZrO_2 . Примером могут служить композиты с наполнителем из частиц Al_2O_3 в количестве 0–30 мол. % в матрице полностью стабилизированного ZrO_2 , содержащего 10 мол. % Y_2O_3 [14]. Керамика системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ используется для производства режущего инструмента и абразивов. В последнее время японскими исследователями получена керамика состава 75 мол. % ZrO_2 (с 1,5 мол. % Y_2O_3) – 25 мол. % Al_2O_3 с очень высокими показателями механических свойств ($\sigma_f \geq 1350$ МПа и одновременно $K_{1c} \geq 15,5$ МПа·м^{0,5}) [15]. Однако рассмотрение цирконийкорундовой керамики с доминирующей по содержанию фазой ZrO_2 выходит за рамки настоящего обзора.

Возможность получения композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ обусловлена тем, что Al_2O_3 не образует с ZrO_2 соединений. В отличие от этого в других имеющих практическое значение двойных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--оксид}$ обычно существуют стабильные соединения. Для систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ — это соответственно муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (метасиликат алюминия³, $T_m = 1890$ °С), алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 ($T_m = 2135$ °С), титанат алюминия Al_2TiO_5 ($T_m = 1860$ °С). Все эти соединения имеют самостоятельное значение, например изготавливаются в виде керамики. При введении добавок оксидов в ходе спекания Al_2O_3 эти соединения могут образовываться в виде отдельных фаз. Кроме того, важное практическое значение имеют алюминат кальция CaAl_2O_4 ($T_m = 1870$ °С, огнеупорный цемент) и алюминат иттрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (алюмоиттриевый гранат, $T_m = 1970$ °С). Во всех рассмотренных бинарных системах существуют эвтектики. Среди них эвтектики с наименьшей в системе температурой плавления T_m : 1390 °С ($\text{C}_{12}\text{A}_7\text{--CA}$), 1590 °С ($\text{SiO}_2\text{--муллит}$), 1725 °С ($\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5$), 1870 °С ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, 40 мас. % ZrO_2), 1995 °С (MgO--шпинель) [4, 16, 17]. Другой тип фазовой диаграммы характерен для

системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, в которой имеется непрерывный ряд твердых растворов [18].

Алюмооксидная керамика выпускается в очень широком диапазоне чистоты (содержания базового Al_2O_3) в зависимости от специфики применения. Так, корундовая керамика высокой чистоты (99,5–99,8 %) может эксплуатироваться при предельных температурах T_{\max} от 1750 до 1900 °С [19, 20]. Содержащая 94–97 % Al_2O_3 керамика легко металлизирована. В табл. 2 приведены свойства керамики из Al_2O_3 в зависимости от чистоты и для сравнения керамики из частично стабилизированного оксида циркония (PSZ) по немецкому стандарту «Керамические и стеклянные изолирующие материалы» («Ceramic and glass insulating materials») 1999 г. В корундовой керамике со снижением содержания примесей увеличиваются плотность и теплопроводность, улучшаются механические свойства (E , σ , K_{1c} , H). Непосредственно свойства керамики, в особенности механические, определяются микроструктурой материала, так что корреляция свойств с составом материала может носить сложный характер. Корундовая керамика превосходит циркониевую по электроизоляционным свойствам (ρ , E_{br}) и λ , а также по E и H , но уступает ей по σ_f и K_{1c} . Следует отметить, что обеспечение мелкозернистой прочной микроструктуры корундовой керамики представляет собой сложную технологическую задачу ввиду естественной тенденции роста кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах. Для коммерчески доступной прочной конструкционной керамики (см. раздел «Производители алюмооксидной керамики») размер зерен (кристаллитов) составляет от одного до нескольких микрометров. У прозрачной керамики оптического назначения размер кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обычно составляет десятки микрометров, хотя основным условием прозрачности корундовой керамики является низкая остаточная пористость (<0,1 %). Так, возможно получение прозрачных образцов Al_2O_3 с субмикронной зернистостью [5]. О достаточной отработанности технологий изготовления алюмооксидной керамики свидетельствует то, что в международных стандартах ISO 6474-1:2010 и ISO 6474-2:2012 на изделия медицинско-

³ Известны также метастабильные ортосиликаты алюминия Al_2SiO_5 (силлиманит, андалузит, кианит).

Таблица 2. Свойства алюмооксидной керамики с разным содержанием Al_2O_3 и PSZ по DIN EN 60672 [1] (открытая пористость W всех материалов равна нулю)

Свойство	<90 % Al_2O_3	92–96 % Al_2O_3	99 % Al_2O_3	>99 % Al_2O_3	PSZ
γ , г/см ³	>3,2	3,4–3,8	3,5–3,9	3,75–3,98	$\geq 5\text{--}6$
T_{\max}^{*1} , °С	1400–1500	1400–1500	1400–1500	1400–1700	900–1600
σ_f , МПа	>200	230–400	280–400	300–580	500–1000
E , ГПа	>200	220–340	220–350	300–380	200–210
K_{1c} , МПа·м ^{0,5}	3,5–4,5	4–4,2	4–4,2	4–5,5	5,8–10,5
HV^{*2} , ГПа	12–15	12–15	12–20	17–23	11–12,5
ТКЛР ^{*3} , ppm/К	6–8	6–8	6–8	7–8	10–12,5
λ^{*4} , Вт/(м·К)	10–16	14–25	16–28	19–30	1,5–3,0
ρ , Ом·см	$10^{12}\text{--}10^{13}$	$10^{12}\text{--}10^{14}$	$10^{12}\text{--}10^{15}$	$10^{12}\text{--}10^{15}$	$10^8\text{--}10^{13}$
E_{br} , кВ/мм	10	15–25	15	17	–
ϵ_r	9	9–10	9	9	–
$\text{tg}\delta$ (при 1 МГц)	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	–

^{*1} Типичные значения.
^{*2} При нагрузке 100 г.
^{*3} При 30–600 °С.
^{*4} При 30–100 °С.

го назначения нормируются показатели состава, микроструктуры и механических свойств корундовой керамики и ZTA. В табл. 3, 4 приведены данные из этих стандартов.

В литературе встречается утверждение о дешевизне алюмооксидной керамики. Для количественной оценки ее стоимости и сравнения со стоимостью других материалов автором использован ресурс [23], в котором были найдены цены на изделия одного формата и одинаковых либо сопоставимых размеров для подложек из плотной керамики и других технических материалов. Результаты такого сравнения приведены в табл. 5, в которой материалы ранжированы по уровню их

Таблица 3. Требования ИСО 6474-1 к керамике для хирургических имплантатов из корунда высокой чистоты [21]

Свойство*1	Тип А	Тип В
Состав, мас. %:		
базовый Al_2O_3	$\geq 99,7$	$\geq 99,5$
добавка MgO	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
примеси ($SiO_2 + CaO + Na_2O$)	$\leq 0,1$	$\leq 0,3$
γ , г/см ³	$\geq 3,94$	$\geq 3,90$
d , мкм	$\leq 2,5$	$\leq 3,5$
СКО d , %	≤ 25	≤ 25
σ_f , МПа	$\left(\begin{smallmatrix} \geq 300 \\ \geq 500 \end{smallmatrix} \right)^{*2}$	$\left(\begin{smallmatrix} \geq 150 \\ \geq 250 \end{smallmatrix} \right)^{*2}$
Модуль Вейбулла для σ_f	≥ 8	≥ 8
K_{1c}^{*3} , МПа·м ^{0,5}	$\geq 2,5$	—
HV, ГПа (при нагрузке 1 кг)	≥ 18	≥ 17
*1 d — средний размер зерен (кристаллов); СКО — среднеквадратичное отклонение.		
*2 В числителе — при испытании пластины двумя коаксиальными кольцами, в знаменателе — при четырехточечном изгибе.		
*3 При испытании методом SEVNB, или SEPB, или SCF, т. е. с предварительным нанесением на одну сторону образца надреза, трещины или углубления.		

Таблица 4. Требования ИСО 6474-2 к керамике для хирургических имплантатов из ZTA [22]

Свойство	Тип X	Тип S
Состав, мас. %:		
Al_2O_3	60–90	60–90
($ZrO_2 + HfO_2$)	10–30	10–30
HfO ₂ в составе ZrO_2	≤ 5	≤ 5
заданные добавки	≤ 10	≤ 10
примеси	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
Относительная плотность, %	≥ 99	≥ 99
ZrO_2 :		
d , мкм	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$
СКО d , %	≤ 25	≤ 25
Al_2O_3 :		
d , мкм	$\leq 0,6$	$\leq 0,6$
СКО d , %	≤ 40	≤ 40
σ_f , МПа	$\left(\begin{smallmatrix} \geq 600 \\ \geq 1000 \end{smallmatrix} \right)^{*1}$	$\left(\begin{smallmatrix} \geq 450 \\ \geq 750 \end{smallmatrix} \right)^{*1}$
Модуль Вейбулла для σ_f	≥ 8	≥ 8
K_{1c}^{*2} , МПа·м ^{0,5}	$\geq 4,0$	$\geq 3,5$
HV, ГПа (при нагрузке 1 кг)	$\geq 16,0$	$\geq 15,5$
*1 В числителе — при испытании пластины двумя коаксиальными кольцами, в знаменателе — при четырехточечном изгибе.		
*2 При испытании методом SEVNB, или SEPB, или SCF, т. е. с предварительным нанесением на одну сторону образца надреза, трещины или углубления.		

стоимости. Действительно, в среднем стоимость обычной корундовой керамики в несколько раз ниже, чем другой керамики (AlN , Si_3N_4 , SiC) и материалов, полученных методом CVD — химическим осаждением из газовой фазы (пиролитические BN, графит). Однако стоимость корундовой керамики высокой чистоты близка или даже выше, чем у монокристаллического Al_2O_3 — сапфира (из расчета на единицу объема материала), притом что чистота сапфира и температура его получения выше, чем у любой алюмооксидной керамики.

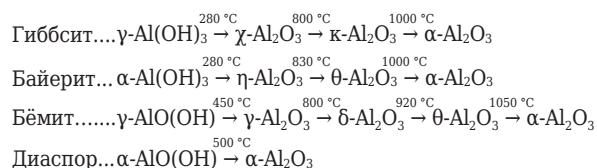
Основным сырьевым источником Al_2O_3 является боксит, который состоит главным образом из гидратированных форм Al_2O_3 (гиббсит, бёмит, диаспор). В среднем боксит содержит от 45 до 60 мас. % Al_2O_3 (в пересчете из гидроксидов), 10–30 мас. % Fe_2O_3 , остальное — SiO_2 , CaO , TiO_2 и H_2O . На сегодня порядка 90 или 95 % мирового гидроксида алюминия извлекается по процессу Байера, предложенному в 1887 г. Бокситная руда измельчается и обрабатывается щелочным раствором $Na(OH)$, $Ca(OH)_2$. На первой стадии гидроксиды алюминия превращаются в алюминат натрия $NaAlO_2$, при этом попутно растворяется только кремнезем, а CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 остаются в нерастворимом осадке. Кремнезем удаляется последующим медленным нагревом, когда выпадает в осадок $Na_2Si(OH)_6$. Оставшийся чистый раствор $NaAl(OH)_4$ охлаждают, разбавляют водой и нейтрализуют углекислым газом. В результате из раствора избирательно осаждается $Al(OH)_3$ без остатков растворенного кремнезема. Тригидрат алюминия $Al(OH)_3$ (гиббсит) прокаливают при 250–1300 °С, получая безводный Al_2O_3 . Основная часть мирового производства гидроксида алюминия идет на выплавку металлического алюминия (из металлургического Al_2O_3). Частично $Al(OH)_3$ используется для наполнителей в композитах, огнезащитных составах, химикатов

Таблица 5. Стоимость подложек из различных неметаллических материалов (выборочные ориентировочные данные [23])

Материал	Размеры подложки, мм	Цена за 1 шт., USD
Al_2O_3	10×10×0,5	10–13
	25,4×25,4×0,5	20
Al_2O_3 (высокой чистоты 99,9 %)	50,8×50,8×0,5	300–350
Al_2O_3 (сапфир)	10×10×0,5	22–35*
	12,7×12,7×0,5	35–50*
AlN	25,4×25,4×0,5	25–40
SiO_2 (кварцевое стекло)	10×10×0,5	18
Si_3N_4	10×10×1	70
SiC	25,4×25,4×1	85
BN (пиролитический)	10×10×1	80
C (пирографит)	10×10×0,5	50
C (высокоориентированный пирографит)	10×10×1	300–600

* Варьируется в зависимости от кристаллографической ориентации пластины (в плоскости A, C, M или R).

и т. п., остальная часть $\text{Al}(\text{OH})_3$ служит сырьем для получения неметаллургического Al_2O_3 , т. е. алюмо-оксидной керамики, огнеупоров и т. п. Получение оксида из гидроксида сводится к термообработке. Характеристики прокаленного Al_2O_3 варьируются очень сильно в зависимости от условий отжига. При низких температурах отжига (300–800 °C) образуются переходные формы Al_2O_3 (метастабильные кристаллические модификации δ -, γ -, η -, κ -, χ - и θ - Al_2O_3). В результате высокотемпературного отжига при 1000–1300 °C получается корунд α - Al_2O_3 . Химические и фазовые переходы от гидроксидов алюминия к корунду [2] приведены ниже:



Главной примесью в оксиде алюминия, полученном по методу Байера, является натрий, который ограничивает ряд технических применений продукта. Для катализа кристаллизации α - Al_2O_3 используют галогенсодержащие соединения (BF_3 , BCl_3), которые называют минерализаторами. Кроме того, минерализаторы образуют летучий NaCl , который, испаряясь, выводит натрий. Размер кристаллитов образующегося α - Al_2O_3 варьируется обычно от 0,5 до 10 мкм (больше при более высокой температуре отжига). Продукты промышленного производства Al_2O_3 подразделяются на:

– **переходные оксиды алюминия** (transition aluminas), т. е. метастабильные формы Al_2O_3 (все, кроме α - Al_2O_3). Характерными свойствами их являются высокая удельная поверхность, достигающая 400 м²/г, и внутренняя пористость. При этом переходные оксиды алюминия являются неселективными адсорбентами. Трансформация переходных оксидов в α - Al_2O_3 при термообработке является необратимой;

– **обожженный (кальцинированный, прокаленный) оксид алюминия** (calcined alumina, burned alumina) для производства керамики и огнеупоров, который является конечным продуктом термического разложения гидроксидов алюминия. Процесс обжига ведут в барабанных и туннельных печах, в псевдоожиженном слое, в результате образуется хрупкий поликристаллический α - Al_2O_3 . Существует широкий набор технических сортов обожженного Al_2O_3 — от чистого до сортов, содержащих натрий в большом количестве (так называемый β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Морфология кристаллитов α - Al_2O_3 сильно зависит от природы минерализатора. Так, фтор дает плоские кристаллиты гексагональной формы, бор — округлые кристаллиты, а хлорид бора — круглые плотные кристаллы. В отличие от переходного Al_2O_3 частицы обожженного Al_2O_3 непористые, так что удельная поверхность материала совпадает с внешней поверхностью частиц. Технический обожженный Al_2O_3

классифицируют по размеру частиц, морфологии кристаллитов (угловатые, округлые, плоские), по содержанию натрия и в меньшей степени других примесей. Сорта обожженного Al_2O_3 в зависимости от содержания примесного натрия: стандартный с 0,3–0,7 мас. % Na_2O ; промежуточный с 0,1–0,3 мас. % Na_2O ; с низким содержанием натрия (0,03–0,10 мас. % Na_2O), высокой чистоты с экстранизким содержанием натрия (<0,01 мас. % Na_2O ; такой Al_2O_3 получают из гидроксида алюминия по иному, чем способ Байера, технологиям). Основная область применения обожженного Al_2O_3 — сырье для изготовления керамики, огнеупоров, стекла, эмалей, плитки, фарфора. Немолотый кальцинированный Al_2O_3 обычно имеет размер частиц 50–150 мкм, более тонкодисперсные сорта получают путем дополнительного помола. Тонкомолотый обожженный Al_2O_3 для изготовления керамики и огнеупоров, который хорошо спекается (позволяет получать плотную керамику при относительно невысокой температуре спекания ~1600 °C), называют реактивным (reactive alumina);

– **пластинчатый (табулярный) оксид алюминия, называемый также спеченным** (tabular alumina, sintered alumina), получают спеканием обожженного Al_2O_3 выше 1600 °C. В промышленном масштабе спекание проводят обычно в высоких шахтных печах с газовыми горелками в средней зоне. Первоначально заготавливают шары диаметром 20 мм путем комкования смеси измельченного обожженного Al_2O_3 , активного микропорошка Al_2O_3 и подходящей органической связки для обеспечения наивысшей плотности сырца. Обычно добавляют также трихлорид бора для удаления натрия в виде NaCl при нагреве. Перед подачей в печь шары высушивают. Спекание ведут в непрерывном режиме при рабочей температуре 1900–1950 °C (всегда ниже точки плавления α - Al_2O_3 2050 °C); процесс длится около 15 ч до выхода шаров из основания печи. Достигаются кажущаяся плотность спека 3,55 г/см³ и остаточная пористость до 5 об. %, усадка шаров 20 об. %. Спеченные шары дробят и измельчают, обогащенный железом материал удаляют магнитной сепарацией, продукт классифицируют по размеру частиц. Пластинчатый Al_2O_3 может иметь чистоту примерно до 99,8 мас. % и низкое содержание натрия ($\text{Na}_2\text{O} < 0,1$ мас. %). Продукт является поликристаллическим материалом с крупными пластинчатыми кристаллами гексагональной формы размерами 200–300 мкм, обладает малой остаточной пористостью. Промышленный продукт может содержать добавки, снижающие температуру плавления Al_2O_3 до 1700–1850 °C, а также измельчаться до мелких фракций;

– **белый плавленный оксид алюминия** (white fused alumina). Выше 2050 °C чистый Al_2O_3 плавится, образуя непроводящую жидкость, которая при охлаждении затвердевает в массивный корунд. Переплавленный α - Al_2O_3 называют белым плавленным Al_2O_3 . Он обладает мелкозернистой микроструктурой, в которой кристаллы имеют отчетливо выражен-

ные грани. В небольшом промышленном масштабе с получением одиночных кристаллов килограммового веса переплавка Al_2O_3 может осуществляться методом Вернейля (плавление порошка оксида в пламени водородно-кислородной горелки с подачей расплава на расположенный ниже вращающийся пьедестал). Но в основном в крупнотоннажном производстве используют наклонные электродуговые печи с тремя электродами переменного тока, когда нагрев осуществляется теплом электрического разряда. После расплавления и гомогенизации расплав Al_2O_3 разливают по формам и медленно остывает до отделения от стенок форм. $\beta-Al_2O_3$ ($NaAl_{11}O_{17}$) представляет собой основную примесь в белом плавленом оксиде алюминия вследствие концентрирования натрия в определенных областях. Однако при 2100 °C идет испарение натрия, и образующиеся поры являются полезными. В отечественной литературе произведенный в электропечах синтетический корунд называют электрокорундом;

– **коричневый электрокорунд** (brown fused alumina, brown corundum). Помимо термической дегидратации гидроксидов алюминия существует другой промышленный способ получения $\alpha-Al_2O_3$ — непосредственно из бокситовой руды, когда боксит в смеси с восстановителем (антрацит, нефтяной кокс) и осадителем (железные опилки) плавят при 2100 °C в электродуговых печах. Процесс включает восстановление оксидов железа, кремния и в меньшей степени титана; при этом в качестве ценного побочного продукта образуется титаносодержащий сплав железа с кремнием — ферросилиций. Основным продуктом является коричневый электрокорунд, представляющий собой корунд со значительной примесью титана. Различают такие сорта коричневого электрокорунда, как хрупкий (friable grade, 1,5 мас. % TiO_2) и стандартный (standard grade, 3 мас. % TiO_2). Трещиностойкость коричневого электрокорунда больше, чем белого, поскольку из-за присутствия титана уменьшается размер кристаллитов Al_2O_3 ; стандартный коричневый корунд превосходит по прочности хрупкий. В отечественной традиции коричневый электрокорунд называют нормальным.

Электрокорунд используется преимущественно для изготовления абразивного инструмента на

связке, в сыпучем виде для шлифования и пескоструйной обработки и в меньшей степени для изготовления огнеупоров. Соответственно, на последней стадии его производства осуществляются дробление слитков и классификация по размеру частиц. Для улучшения параметров электрокорунда (твердость, прочность, термостойкость) на стадии плавки в материал могут вводиться легирующие добавки, в качестве которых могут быть использованы Ti, Cr, Zr, Mg, Si. В табл. 6 приведены марки электрокорунда по нормативно-технической документации 1970-х годов [18]⁴, которые тем не менее продолжают использоваться российскими поставщиками абразивов. Согласно [26] содержание примесей, мас. %: в нормальном электрокорунде марок 13А и 14А $TiO_2 \geq 1,8$, $Fe_2O_3 \leq 0,3-1,3$, $CaO \leq 0,5-1,3$ (диапазоны соответствуют разным зернистостям), в белом электрокорунде марки 25А $Fe_2O_3 \leq 0,03-0,05$, $SiO_2 \leq 0,1-0,2$, $Na_2O \leq 0,2-0,3$. Для улучшения механической прочности продукта в расплав Al_2O_3 добавляют около 2 мас. % Cr_2O_3 . Трехвалентный хром замещает Al^{3+} в решетке и увеличивает трещиностойкость корунда. Аналогично процессу получения нормального электрокорунда, но с добавкой в шихту с бокситом цирконового песка выплавляют циркониевый электрокорунд, который может содержать гораздо большее количество примесного оксида — примерно до 30 мас. % ZrO_2 (см. табл. 6). Сообщается [2], что после закалки расплава прочность циркониевого электрокорунда в пять раз превышает прочность коричневого.

Оксид алюминия непосредственно в виде порошка используется как абразив. Согласно [27, 28] изготавливают абразивы (в том числе Al_2O_3) с размерами частиц примерно от 5 мкм до 2 мм (в виде достаточно узких по зерновому составу фракций). Абразивный электрокорунд мало пригоден для спекания плотной керамики, поскольку обладает недостаточной тонкодисперсностью и низкой активностью. В описании технологий производства дисперсных корундовых материалов абразивного назначения, разработанных в России (СССР) [18],

⁴ Согласно [18] состав, плотность и твердость указанных корундовых абразивов могут несколько отличаться от данных табл. 6.

Таблица 6. Отечественные марки электрокорунда абразивного применения [24, 25]

Электрокорунд	Обозначение	Содержание Al_2O_3 , мас. %	γ , г/см ³	H^* , ГПа	Цвет
Нормальный	12А, 13А, 14А, 15А, 16А	91–96	3,8–3,9	18,6–19,6	Коричневый, от светлого до темного
Белый	22А, 23А, 24А, 25А	96–99	3,9–3,95	19,6–24,5	Белый
Монокристаллический (монокорунд)	43А, 44А, 45А	98–99	3,94–4,00	22,6–23,5	»
Титанистый	37А	91–98	3,96–4,00	19,6–22,6	Серо-голубой
Хромистый	32А, 33А, 34А	91–98	3,95–4,00	19,6–22,6	От розового до рубинового
Циркониевый	38А	60–75	4,05–4,15	22,6–23,5	Серо-розовый
Хромотитанистый	91А, 92А, 93А, 94А, 95А	60–75	–	19,6–22,6	–
Магниево-кремниевый	96А	60–75	–	–	–
* Микротвердость.					

рассмотрены также монокорунд (крупнокристаллический Al_2O_3 , получаемый из оксисульфидного шлака), формкорунд (с зернами преимущественно цилиндрической и призматической формы) и сферокорунд (состоящий из шарообразных частиц);

– **оксид алюминия высокой чистоты** содержит не менее 99,99 мас. % Al_2O_3 , имеет кристаллиты малого размера. Примерно половина его используется для производства сапфира и в меньшей степени для полировки (металлография, оптика). Производится следующими способами:

* процесс с квасцами. Гиббсит (продукт байерского процесса) растворяют в серной кислоте, затем раствор нейтрализуют водным аммиаком и охлаждают для осаждения алюмоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Высушенные кристаллы соли прокаливают выше 1000 °C, получая порошок чистого Al_2O_3 ;

Библиографический список

1. Springer handbook of condensed matter and materials data ; ed. by W. Martienssen, H. Warlimont. — Berlin : Springer, 2005. — Ch. 3.2. — P. 431–476.
2. **Cardarelli, F.** Materials handbook: a concise desktop reference ; 2nd ed. / F. Cardarelli. — London : Springer-Verlag, 2008. — P. 600–609.
3. **Doremus, R. H.** Alumina-silica system / R. H. Doremus // Handbook of ceramics and composites. Vol. 1 : Synthesis and properties ; ed. by N. P. Cheremisinoff. — New York, Basel : Marcel Dekker, 1990. — P. 23–34.
4. Ceramic and glass materials: structure, properties and processing ; ed. by J. F. Shackelford, R. H. Doremus. — New York : Springer, 2008. — 201 p.
5. **Galusek, D.** Ceramic oxides / D. Galusek, K. Ghillányová // Ceramics science and technology. Vol. 2 : Materials and properties ; ed. by R. Riedel, I.-W. Chen. — Darmstadt : Wiley-VCH, 2010. — Ch. 1. — P. 3–58.
6. AZoM // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.azom.com>.
7. Reade. Mohs' hardness (typical) of abrasives // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.reade.com/reade-resources/reference-educational/reade-reference-chart-particle-property-briefings/32-mohs-hardness-of-abrasives>.
8. CRC handbook of chemistry and physics ; ed. by W. M. Haynes ; 97th ed. — Boca Raton : CRC Press, 2017. — P. 12–48, 15–43.
9. **Neusel, C.** Thickness-dependence of the breakdown strength: analysis of the dielectric and mechanical failure / C. Neusel, H. Jellitto, D. Schmidt [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35, № 1. — P. 113–123.
10. **Nanni, P.** Synthesis of dielectric ceramic materials / P. Nanni, M. Viviani, V. Buscaglia // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications ; ed. by H. S. Nalwa. — San Diego : Academic Press, 1999. — Vol. 1, Ch. 9. — P. 431.
11. **Penn, S.** Ceramic dielectrics for microwave applications / S. Penn, N. Alford // Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications ; ed. by H. S. Nalwa. — San Diego : Academic Press, 1999. — Vol. 2. — Ch. 10. — P. 496.
12. High thermal conductivity materials ; ed. by S. L. Shinde, J. S. Goela. — New York : Springer, 2006. — 271 p.
13. **Лукин, Е. С.** Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, И. В. Додонова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 7. — С. 2–10.
14. Handbook of ceramic composites ; ed. by N. P. Bansal. — Boston, Dordrecht, London : Kluwer Academic Publishers, 2005. — 558 p.
15. **Hirota, K.** Fabrication of dense $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ composite ceramics by pulsed electric-current pressure sintering of neutralization co-precipitated powders / K. Hirota, K. Yamamoto, K. Sasai [et al.] // The

* гель-процесс. Металлический алюминий высокой чистоты растворяют в спиртовом (изопропанол) растворе КОН. Образовавшийся пропанолат алюминия очищают перегонкой и гидролизуют с образованием геля, который затем прокаливают;

* хлоридный процесс. Чистый алюминий растворяют в концентрированной соляной кислоте и осаждают гексагидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отжиг которого при 1000 °C дает чистый Al_2O_3 ;

* щелочной процесс. Чистый алюминий растворяют в водном растворе NaOH, из которого осаждают гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ путем нейтрализации или по способу Байера. Натрий удаляют гидротермальной обработкой. На последней стадии проводят отжиг гиббсита.

(Продолжение следует)

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.8003.2017/8.9.

Harris Science Review of Doshisha University. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 51–62.

16. **Ilatovskaia, M.** Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data / M. Ilatovskaia, G. Savinykh, O. J. Fabrichnaya // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2017. — Vol. 38, № 3. — P. 175–184.

17. **Jerebtsov, D. A.** Phase diagram of the system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ / D. A. Jerebtsov, G. G. Mikhailov, S. V. Sverdina // Ceram. Int. — 2000. — Vol. 26, № 8. — P. 821–823.

18. **Гаршин, А. П.** Абразивные материалы и инструменты: технология производства / А. П. Гаршин, С. М. Федотова. — СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2008. — 1009 с.

19. CoorsTek. Alumina overview // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.coorstek.com/english/solutions/materials/technical-ceramics/alumina>.

20. Accuratus. Aluminum oxide, Al_2O_3 ceramic properties // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://accuratus.com/alumox.html>.

21. **ГОСТ Р ИСО 6474-1-2014.** Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 1. Керамические материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты. — М. : Стандартинформ, 2015. — 11 с.

22. **ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014.** Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 2. Композитные материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты с усилением цирконием. — М. : Стандартинформ, 2015. — 12 с.

23. MTI // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.mtixtl.com>.

24. Техстрой. Абразивные и пескоструйные материалы на основе оксида алюминия – электрокорунд и его разновидности // [Электронный ресурс]. Режим доступа : http://www.teh-stroy.ru/st_elektrokورونا-vidy-modifikatsii-okside-aluminiya-al2o3-abrazivnogo-korunda.php.

25. **Стратиевский, И. Х.** Абразивная обработка : справочник / И. Х. Стратиевский, В. Г. Юрьев, Ю. М. Зубарев. — М. : Машиностроение, 2010. — С. 7.

26. **ГОСТ 28818-90.** Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 1991. — 7 с.

27. **ГОСТ 3647-80.** Материалы шлифовальные. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля. — М. : ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 18 с.

28. **ГОСТ Р 52381-2005.** Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. — М. : Стандартинформ, 2005. — 11 с. ■

Получено 22.06.18
© А. М. Абызов, 2019 г.