К. т. н. **С. П. Богданов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉), д. т. н. **А. П. Шевчик**, **А. С. Долгин**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3-187:666.762.11

МОДУЛЬ ЮНГА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ ИЗ ПОРОШКОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО – ОБОЛОЧКА», СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЙОДНОГО ТРАНСПОРТА

Проведено экспериментальное исследование влияния предварительного синтеза методом йодного транспорта керамических порошков, обладающих структурой типа «ядро – оболочка», на кажущуюся плотность, открытую пористость, модуль упругости, скорость распространения звука спеченной при различных температурах корундовой керамики.

Ключевые слова: *корундовая керамика, модуль упругости, скорость звука, йодный транспорт, спекание керамики.*

ВВЕДЕНИЕ

Плотная высокопрочная керамика на основе оксида алюминия обладает рядом уникальных свойств: пределом прочности при сжатии до 3000–3500 МПа, высокой твердостью (9 по шкале Мооса), крайне высоким удельным электрическим сопротивлением (≈ 10^7 Ом·см при 1000 °С), модулем упругости около 400 ГПа и температурой эксплуатации до 1800 °С [1, 2].

Корундовая керамика находит применение в качестве высокотемпературного конструкционного материала, в футеровке размольного оборудования (шаровых, трубных мельниц и т. д.), для изготовления износостойких изделий, подвергающихся интенсивному трибологическому воздействию, в качестве высоковольтных изоляторов, в том числе работающих при высоких температурах. Благодаря высоким твердости (*HK* ≈ 18 ГПа) [3], модулю упругости и механической прочности керамические материалы на основе Al_2O_3 широко применяются в качестве компонентов композитной брони для защиты личного состава и военной техники.

Проведено исследование физико-технических свойств (кажущаяся плотность, открытая пористость, модуль Юнга, скорость распространения звука в материале) спеченной корундовой керамики, формованной методом полусухого прессования из подготовленных порошков, обладающих структурой «ядро – оболочка», синтезированных методом йодного транспорта [4, 5]. Спекание керамических материалов из порошков с предварительно подготовленным покрытием (обладающих структурой типа «ядро – оболочка») при температуре, обеспечивающей участие в уплотнении материала жидкой фазы, а также реализацию механизма твердофазной диффузии, обладает преимуществом равномерного распределения очень малых количеств добавок, вызывающих интенсификацию процессов спекания.

✉
В. В. Козлов
E-mail: chemic@yandex.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для подготовки порошков со структурой ядро – оболочка, для формования и спекания экспериментальных образцов корундовой керамики использован глинозем марки ГРТ (табл. 1).

Измерение открытой пористости и кажущейся плотности образцов проведено в соответствии

Таблица 1. **Состав реактивного глинозема ГРТ [6]**

Показатель	Норматив ТУ 14-194-215–97	Типичные показатели
Содержание, мас. %:		
Al_2O_3, не менее	99,30	99,60
Na_2O, не более	0,35	0,19
Fe_2O_3, не более	0,13	0,06
SiO_2, не более	0,08	0,02
Зерновой состав*, мкм:		
D_{50}	2,5	1,44
D_{90}	4,0–7,5	6,71

* D_{50} — 50 % частиц имеют размер менее указанного; D_{90} — 90 % частиц имеют размер менее указанного.

с ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Модуль упругости и скорость звука в материале опытных образцов корундовой керамики измеряли резонансным методом на установке «Звук-130» [7].

Резонансный метод основан на эффекте возникновения стоячей волны в исследуемом образце, что происходит только при частоте вынужденных колебаний, соответствующей частоте собственных колебаний образца (или кратной ей). Для каждого образца необходимо построить резонансную кривую, отражающую зависимость амплитуды вынужденных колебаний от частоты (см. рисунок). Пиковые значения на резонансной кривой соответствуют частотам, кратным собственной частоте образца, с коэффициентом кратности $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$. При частоте $f_{рез} = f_0$ ($k = 0$) амплитуда установившихся вынужденных колебаний будет максимальной. Установив частоту собственных колебаний (по резонансной кривой), определяют скорость звука и модуль Юнга:

$$V = 2lf_{рез}, \quad (1)$$

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2)$$

где l — длина образца; ρ — кажущаяся плотность материала образца; V — скорость звука; E — модуль Юнга.

Выражение (2) справедливо, если длина исследуемого образца значительно превосходит его поперечные размеры.

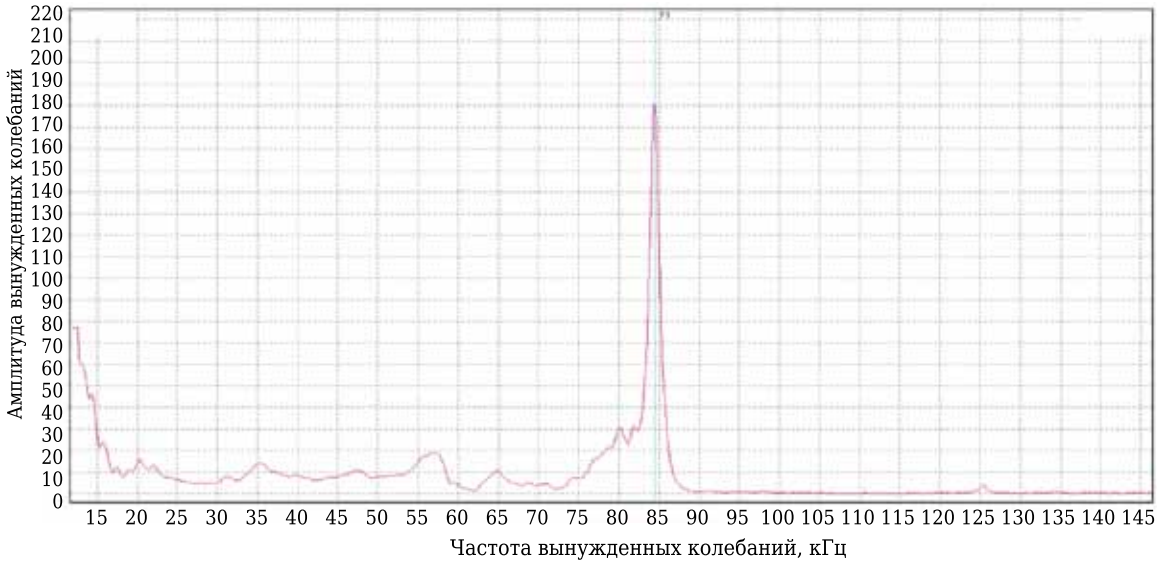
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены состав и условия формирования покрытий, полученных методом йодного транспорта, на частицах порошка корунда. Для формирования покрытий использовали порошки металлов Ti, Zr, Mn, которые добавляли в Al_2O_3 в различных экспериментах в количестве 1, 3 и 10 мас. %. Часть порошков перед спеканием из них керамики подвергли предварительному отжигу на воздухе при 800 °С для перевода плакирующего металла в оксид.

В табл. 3 приведены результаты экспериментального исследования образцов корундовой керамики, отформованных и спеченных из предварительно подготовленных керамических порошков, обладающих структурой «ядро – оболочка», состав и способ получения покрытий для которых приведен в табл. 2.

Наименьшая степень спекания достигнута на образцах серии 4 при любых условиях обжига (температура 1250–1800 °С, среда воздух или Ar) и 5 (температура 1250–1600 °С, среда воздух или Ar). Образцы данных серий компактированы из порошков со структурой типа ядро – оболочка, предварительно подготовленных методом йодного транспорта (покрытие — Zr, 10 мас. %). Сформированная на поверхности корундовых частиц оболочка из ZrO_2 препятствует спеканию керамического материала. Спеченный материал обладает открытой пористостью 32–49 % (выше, чем у контрольных образцов серии 1 из порошков без покрытия) и крайне низким значением модуля упругости (141–234 ГПа).

При использовании Ti в качестве покрытия на исходном керамическом порошке с предварительным окислительным обжигом (образцы серий 2 и 3) удается снизить пористость спеченной керамики при обжиге в воздушной среде от 38,5 до 24,2 при 1250 °С; от 35,7 до 9,7 при 1400 °С. При обжиге в среде аргона при 1800 °С открытая пористость возрастает с 0,7 до 5,0 % (образцы серии 2).



Резонансная кривая для экспериментального образца корундовой керамики

Таблица 2. **Состав покрытий на частицах порошка, использованного для формования и спекания экспериментальных образцов корундовой керамики**

Образец	Способ формирования покрытия	Фазовый состав покрытия
1	Контрольный образец, без покрытия	–
2	Покрытие — Ti (3 мас. %); без предварительного отжига	Ti
3	Покрытие — Ti (3 мас. %); предварительный отжиг	TiO_2
4	Покрытие — Zr (10 мас. %); без предварительного отжига	Zr, $mZrO_2$, $tZrO_2$
5	Покрытие — Zr (10 мас. %); предварительный отжиг	$mZrO_2$, $tZrO_2$
6	Покрытие — Mn (3 мас. %); без предварительного отжига	$MnAl_2O_4$
7	Смесь порошков: № 2 (50 мас. %) + № 6 (50 мас. %)	1 — Ti, 2 — $MnAl_2O_4$
8	Покрытие — Mn (3 мас. %); предварительный отжиг	$MnAl_2O_4$
9	Смесь порошков: № 2 (50 мас. %) + № 6 (50 мас. %); предварительный отжиг	1 — TiO_2, 2 — $MnAl_2O_4$
10	Покрытие — Mn (1 мас. %), затем Ti (1 мас. %); предварительный отжиг	$MnAl_2O_4$//TiO_2

Таблица 3. **Результаты экспериментального исследования образцов корундовой керамики**

Показатель	Образец									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Модуль Юнга, ГПа, при обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	154	167	181	164	175	176	330	141	332	290
1400 °С, воздух	160	282	306	125	224	177	401	178	408	402
1600 °С, Ar	245	130	210	141	125	377	363	319	311	350
1800 °С, Ar	377	361	370	217	234	350	322	330	282	361
Скорость звука, м/с, при обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	8100	7600	7800	9100	8700	8400	9600	8000	9700	9300
1400 °С, воздух	8000	9100	9400	7700	9400	8350	10200	8400	10300	10300
1600 °С, Ar	8950	6900	9200	7500	7100	10100	10200	9600	9500	9900
1800 °С, Ar	10000	10100	10000	8700	7500	9900	9550	9550	9250	10100
Кажущаяся плотность, г/см^3, при обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	2,36	2,91	2,94	1,98	2,32	2,25	3,56	2,22	3,52	3,33
1400 °С, воздух	2,49	3,40	3,47	2,10	2,52	2,54	3,83	2,51	3,84	3,82
1600 °С, Ar	3,07	2,66	3,28	2,5	2,92	3,66	3,59	3,55	3,46	3,66
1800 °С, Ar	3,78	3,54	3,60	2,84	4,14	3,63	3,53	3,62	3,30	3,54
Открытая пористость, %, при обжиге в условиях:										
1250 °С, воздух	38,5	24,4	24,2	49,7	42,0	42,6	6,2	43,0	6,3	11,4
1400 °С, воздух	35,7	11,2	9,7	49,1	39,7	36,4	1,3	37,2	0	0
1600 °С, Ar	21,5	31,1	12,7	39,5	29,7	1,3	2,5	7,4	3,1	0,7
1800 °С, Ar	0,7	5,0	0,6	32,7	0,7	3,2	6,9	4,5	7,7	3,1

При использовании Mn в качестве покрытия на частицах корундового порошка без предварительного окислительного обжига удается повысить степень спекания по сравнению с контрольными образцами без покрытия (серия 1). Открытая пористость снижается от 21,5 до 1,3 % при обжиге в среде аргона при 1600 °С. В случае обжига в воздушной среде открытая пористость данных образцов несколько возрастает. Модуль упругости спеченной при 1600 °С в среде Ar корундовой керамики с добавкой Mn в виде покрытия (3 мас. %) составляет 377 ГПа, скорость звука 10100 м/с.

Минимальная открытая пористость и максимальные значения модуля Юнга и скорости распространения звука получены в образцах серий 7, 9 и 10, с комплексной добавкой Mn и Ti в виде покрытия на поверхности частиц порошка Al_2O_3. При обжиге при 1400 °С в воздушной среде открытая пористость образцов серии 7 составила 1,3 % и для образцов серии 9 и 10 — 0,0 %; модуль Юнга составил более 400 ГПа, скорость звука — более 10200 м/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительное формирование керамических порошков, обладающих структурой типа ядро – оболочка, методом йодного транспорта является эффективным способом интенсификации процесса спекания корундовой керамики за счет преимущества равномерного распределения очень малых количеств спекающих добавок.

Использование в качестве комплексной спекающей добавки Mn (1 мас. %) и Ti (1 мас. %), равномерно распределенных в виде покрытия по поверхности частиц корундового порошка, позволяет получить плотную корундовую керамику с открытой пористостью 0,0 %, модулем упругости

более 400 ГПа и скоростью распространения звука ≈ 10300 м/с, с применением одноосного полусухого прессования и низкотемпературного обжига — 1400 °С в воздушной среде.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

Библиографический список

1. http://luch-istok.ru/produktsiya/korundovaya-keramika/.

2. ***Гаршин, А. П.*** Керамика для машиностроения / *А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов.* — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.

3. http://www.unionexpert.ru/index.php/news/item/287-alumina-.

4. ***Bogdanov, S. P.*** Preparation of composite materials from refractory powders with surface nanofilms / *S. P. Bogdanov, A. P. Garshin* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 202–207.

Богданов С. П. Получение композиционных материалов из тугоплавких порошков с нанопленками на поверхности / *С. П. Богданов, А. П. Гаршин* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 167–172.

5. ***Bogdanov, S. P.*** Gas transport technique for obtaining coatings on corundum powder / *S. P. Bogdanov, N. A. Khristyuk, A. S. Dolgin* // Glass Physics and Chemistry. — 2018. — Vol. 44, № 6. — P. 620–625.

Богданов, С. П. Газотранспортный метод получения покрытий на порошках корунда / *С. П. Богданов, Н. А. Христюк, А. С. Долгин* // Физика и химия стекла. — 2018. — Т. 44, № 6. — С. 70–76.

6. http://aobko.ru/publications/neformovanie%20materiali.pdf.

7. **ТУ 4276-001-31038427–2004.** Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». Технические условия. — Введен 2004. — М. : Изд-во стандартов, 2004. — 5 с. ■

Получено 14.06.19
© С. П. Богданов, В. В. Козлов, А. П. Шевчик, А. С. Долгин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

HT-CMC/10th
22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция
10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites
ht-cmc10.org

10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (HTCMC)

ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTCMC
- Перспективные технологии производства HTCMC: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
  - сверхвысокотемпературная керамика (UHTC)
  - нанонаполненные тернарные карбиды и нитриды (MAX-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод / углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность HTCMC
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTCMC
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)