

Аунг Чжо Мое (✉), д. т. н. Е. С. Лукин, к. т. н. Н. А. Попова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3:549.517.1].001.5

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 – MgO – MnO И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА

Исследовано влияние содержания добавки эвтектического состава в системе Al_2O_3 – MgO – MnO на спекание конструкционной керамики на основе электрокорунда. В качестве исходного материала использовали электроплавленный корунд марки F-1000 со средним размером частиц 10 мкм. Порошки добавки готовили методом термоллиза из солей углекислого марганца, углекислого магния и гидроксила алюминия. Шпинель MgO – Al_2O_3 и MnO – Al_2O_3 синтезировали отдельно. Установлено, что при содержании добавки 15 мас. % после обжига при 1550 °С плотность керамики достигает 3,86 г/см³ при открытой пористости 0,3 %, а ее предел прочности при изгибе составляет 211 МПа.

Ключевые слова: композиционная керамика, электроплавленный корунд, эвтектическая добавка, шпинель.

Многие виды технической керамики характеризуются уникальными физико-механическими свойствами, которыми не обладает практически ни один класс материалов. Высокопрочные композиционные керамические материалы из оксидов позволяют широко использовать их в современной технике. Новые виды изделий с высоким уровнем свойств разработаны на основе оксида алюминия, диоксида циркония, их композиций, шпинели и др. [1–3]. Корундовая керамика среди всех оксидных материалов наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности высоких физико-технических свойств. На основе корунда созданы разнообразные керамические материалы с высокой плотностью, мелкокристаллической структурой, пределом прочности при изгибе более 800 МПа, с прекрасными электрофизическими свойствами, высокими теплопроводностью, трещиностойкостью, химической и радиационной стойкостью, твердостью и износостойкостью, которые могут применяться до 1800 °С [4].

Для получения высокоплотных материалов на основе Al_2O_3 с высокими эксплуатационными свойствами всегда вводят различные добавки, которые обеспечивают получение повышенной плотности, формирование мелко-

кристаллической структуры и высокий уровень свойств. Наиболее распространенной добавкой в керамику из Al_2O_3 является MgO . При введении в небольших количествах (0,01–0,25 мас. %) MgO образует с Al_2O_3 твердый раствор, способствуя спеканию до плотности, близкой к теоретической, ограничению роста кристаллов и формированию микроструктуры с изометричными кристаллами. На основании этих представлений были разработаны керамические материалы Лукалокс (США) [5] и Поликор (СССР) [6], близкие по составу и технологии.

При введении MgO в количестве 0,5–1,0 % кроме твердого раствора образуется алюмомагнезиальная шпинель, которая располагается в виде тонких прослоек на гранях кристаллов корунда, которые в дальнейшем играют блокирующую роль при росте кристаллов, обуславливая характерную изометричную форму кристаллов при их малых размерах. Принимая роль шпинели при формировании микроструктуры и свойств корундовой керамики, был разработан материал микролит с добавкой 0,7–1,0 мас. % MgO плотностью, близкой к теоретической (3,98 г/см³), с пределом прочности при изгибе 450 МПа [7]. Это был самый прочный материал из Al_2O_3 , который широко применялся в различных областях техники.

С использованием в качестве добавки MgO в количестве до 1 мас. % можно получить высокоплотную керамику из Al_2O_3 с мелкокристаллической структурой и регулировать свойства, однако температура спекания керамических изделий остается высокой — на уровне 1750 °С. Для снижения температуры спекания корундо-



Аунг Чжо Мое
E-mail: autumngghost4@gmail.com

вой керамики широко применяют добавки эвтектических составов в двойных и тройных оксидных системах [8]. Наиболее эффективными добавками, снижающими температуру спекания, являются добавки, содержащие MnO, TiO₂.

Авторы настоящей статьи исследовали влияние добавки в системе Al₂O₃-MgO-MnO, вводимой в количестве 1–15 мас. %, на свойства получаемой керамики. Особенностью технологического подхода к получению порошков добавки являлось проведение отдельно синтеза MgO·Al₂O₃ и MnO·Al₂O₃. При их совместном использовании между ними образуется эвтектика с температурой плавления 1515 °С. Получаемый при обжиге эвтектический расплав, располагающийся по границам кристаллов, при определенном количестве должен способствовать спеканию при сравнительно низкой температуре. При охлаждении расплав кристаллизуется, образуя шпинели — алюмомагнезиальную и алюмомарганцевую. Для синтеза шпинелей MgO·Al₂O₃ и MnO·Al₂O₃ использовали соли углекислого марганца, углекислого магния и гидроксил алюминия. Исходные компоненты в стехиометрическом отношении с учетом потерь при прокаливании смешивали в тefлоновом барабане в этаноле. После высушивания порошки прокачивали при 1200 °С в течение 2 ч для синтеза шпинелей, которые затем измельчали в планетарной мельнице корундовыми шарами в этаноле в течение 40 мин. Затем высокодисперсные порошки шпинелей перемешивали в соотношении 1:1.

Обычно для получения корундовой керамики используют глинозем разных марок: Г-0, Г-00, ГН-1. В настоящей работе в качестве исходного материала использовали белый электроплавленный корунд марки F-1000 с размером частиц около 10 мкм (рис. 1). Следует отметить, что электрокорунд никогда не использовали для получения плотной керамики из-за его инертности к спеканию. Цель данной работы — определение возможности получения плотной керамики с использованием электрокорунда с добавками эвтектических составов, содержащих оксид марганца, в данном случае в системе Al₂O₃-MgO-MnO.

Электрокорунд смешивали с порошком добавки, состоящей из смеси порошков шпинелей, вводимой в количестве 3, 5, 7, 10, 15 мас. %, в тefлоновых барабанах в этаноле в течение 2 ч корундовыми шарами в планетарной мельнице. В каждую шихту вводили в качестве технологической связки 5 %-ный раствор ПВС в количестве 10 %. Образцы в виде дисков размерами 20×5 мм и балочек размерами 40×6×4 мм прессовали под давлением 100 МПа. Образцы обжигали при 1450, 1500 и 1550 °С в печи нагревателями из хромита лантана в воздушной среде с выдержкой при конечной температуре

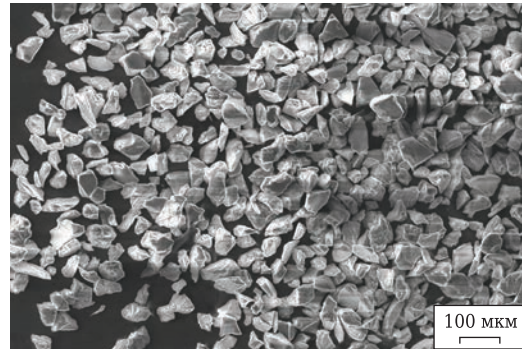
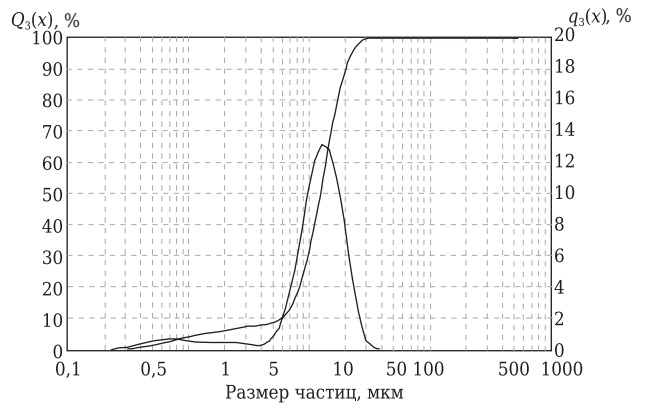


Рис. 1. Микроструктура и распределение частиц по размерам электрокорунда марки F-1000

2 ч. После обжига при 1450 °С пористость всех образцов находится на уровне 30 %, усадка 3–4 %; прочность низкая (см. таблицу). После обжига при 1500 °С показатели спекания образцов су-

Свойства композиционных керамических образцов после обжига при разных температурах

Содержание добавки, %	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Линейная усадка, %
<i>Обжиг при 1450 °С</i>				
0	2,68	33,05	59±10	2,1
1	2,76	30,55	67±10	3,0
3	2,77	30,29	68±10	3,0
5	3,78	30,07	73±10	3,0
7	2,78	30,06	78±10	3,0
10	2,80	29,08	86±10	4,0
15	2,80	29,04	87±10	4,0
<i>Обжиг при 1500 °С</i>				
0	2,89	26,4	75±10	5,4
1	3,12	20,6	121±10	7,4
3	3,23	17,6	126±10	8,6
5	3,25	17,2	128±10	8,6
7	3,26	16,7	135±10	8,8
10	3,57	7,6	152±10	10,9
15	3,57	7,1	174±10	11,5
<i>Обжиг при 1550 °С</i>				
0	3,11	21,5	87±10	9,1
1	3,42	12,6	160±10	10,1
3	3,52	9,4	183±10	10,8
5	3,56	7,6	191±10	11,4
7	3,61	7,5	191±10	11,1
10	3,84	0,4	203±10	13,1
15	3,86	0,3	211±10	13,2

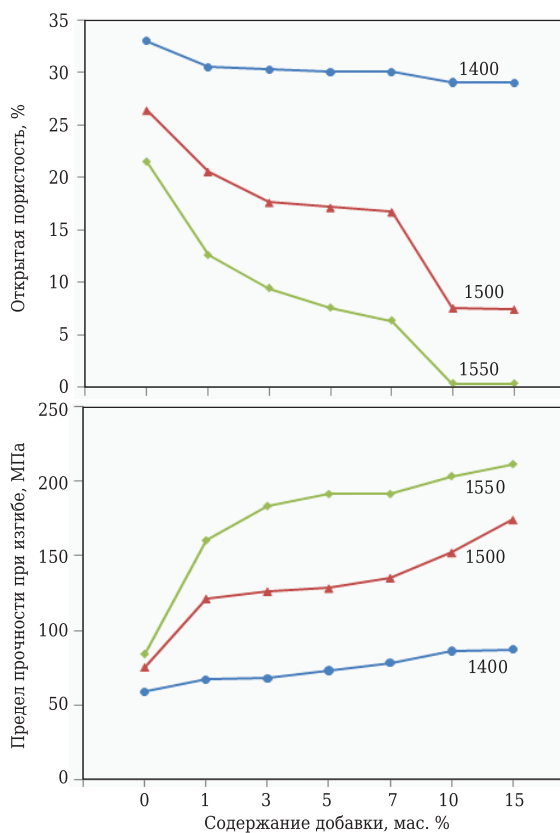


Рис. 2. Зависимости открытой пористости (а) и предела прочности при изгибе (б) образцов композиционной керамики от количества добавки и температуры обжига (указана на кривых, °С)

щественно улучшаются. При содержании добавки 10–15 мас. % усадка составляет ~11 %, пористость снижается до 7,1 %, плотность 3,57 г/см³, предел прочности при изгибе 175 МПа (см. таблицу). После обжига при 1550 °С образцы композиционной керамики при содержании добавки 10–15 % имеют практически нулевую открытую пористость при плотности 3,86 г/см³. Предел прочности при изгибе достигает 211 МПа (см. таблицу).

По-видимому, образующийся при обжиге эвтектический расплав хорошо смачивает поверхность частиц электрокорунда и обеспечивает уплотнение материала за счет действия сил поверхностного натяжения жидкой фазы. Для наглядности на рис. 2 показано изменение открытой пористости и прочности образцов композиционной керамики в зависимости от количества вводимой добавки и температуры обжига. Микроструктура показана на рис. 3. Ее отличительной особенностью является отсутствие рекристаллизации кристаллов корунда, поскольку это электроплавленный инертный материал и сравнительно низкая температура спекания, а уплотнение осуществляется только за счет действия расплава добавки.

Следует отметить, что образцы электрокорунда без добавок после обжига при 1500–1550 °С имеют достаточное уплотнение, их пористость снижается до 21 %, а прочность достигает

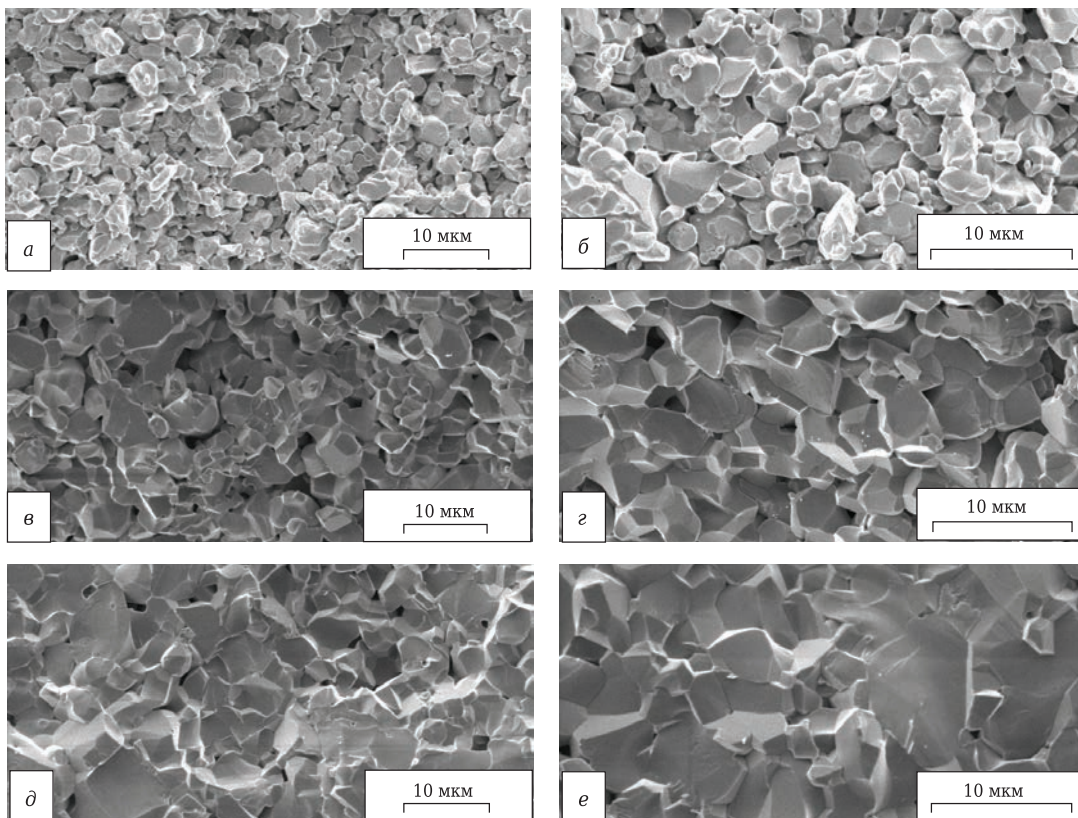


Рис. 3. Микроструктура образцов чистого корунда (а, б) и композиционных керамических образцов с содержанием добавки 3 (в, з) и 15 % (д, е)

75–80 МПа. По-видимому, это связано с образованием мелкой фракции частиц при пресовании образцов за счет дробления крупных зерен. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения плотной керамики из электроплавленного корунда при использовании высокодисперсных порошков добавок эвтектических составов в необходимом количестве (в данном случае в системе Al_2O_3 –

MgO – MnO), обеспечивающих спекание по жидкофазному механизму. Полученная керамика характеризуется плотностью $3,86 \text{ г/см}^3$ при открытой пористости около 0,3 % и пределе прочности при изгибе 200–220 МПа.

Повышение прочности подобных материалов может быть достигнуто также при использовании добавок, содержащих частично стабилизированный диоксид циркония.

Библиографический список

1. **Лукин, Е. С.** Технология керамики на основе оксида алюминия, содержащей диоксид циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 5. — С. 8–10.
2. **Дабизжа, А. А.** Особенности технологии керамики на основе стабилизированного диоксида циркония / А. А. Дабизжа, С. Ю. Плинер // Огнеупоры. — 1986. — № 11. — С. 23–29.
- Dabizha, A. A.** Strengthening ceramic materials due to phase inversion of ZrO_2 (Reiew) / A. A. Dabizha, S. Yu. Pliner // Refractories. — 1986. — Vol. 27, № 11/12. — P. 630–636.
3. Тонкая техническая керамика ; под ред. Х. Яногида ; пер. с яп. — М. : Металлургия, 1986. — 278 с.
4. **Лукин, Е. С.** Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова [и др.] // Стекло и керамика. — 1993. — № 9/10. — С. 25–29.
5. New Generation ceramic transmits light, processes great strength, resists extremely high temperatures //

Ceram. Ind. — 1959. — Vol. 73, № 4. — P. 57–59.

6. **Лукин, Е. С.** О проблемах получения керамики с регулируемой структурой / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов, Н. Б. Мамаева [и др.] // Огнеупоры. — 1993. — № 5. — С. 11–15.

Lukin, E. S. Obtaining oxide ceramics with a regular structure / E. S. Lukin, N. T. Andrianova, N. B. Mamaeva [et al.] // Refractories. — 1993. — Vol. 34, № 5/6. — P. 263–267.

7. **Павлушкин, Н. М.** Спеченный корунд / Н. М. Павлушкин. — М. : Стройиздат, 1961. — 208 с.

8. **Лукин, Е. С.** Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, Н. А. Попова [и др.] // Конструкция из конструкционных материалов. — 2001. — № 3. — С. 28–38. ■

Получено 11.06.18

© Аунг Чжо Мое, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных пресующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru