К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (\boxtimes), д. т. н. И. Д. Кащеев², В. И. Пудов¹

- ¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия
- ² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:546.62-31]:666.368

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

Приведены результаты исследования процесса спекания и изменения свойств корундовой керамики в зависимости от содержания и вида вводимого высокодисперсного Al_2O_3 . Образцы получены шликерным литьем и спечены при различных температурах. Установлено, что при прочих равных условиях для улучшения физико-механических свойств корундовой керамики рациональнее использовать высокодисперсные порошки сферической формы. На снижение температуры спекания при получении плотной керамики форма частиц высокодисперсного порошка существенно не влияет.

Ключевые слова: корундовая керамика, метод электрического взрыва проволоки (ЭВП), метод сжигания нитратов (СН), шликерное литье.

ВВЕДЕНИЕ

Корундовая керамика обладает хорошим сочетанием свойств (огнеупорностью, плотностью, твердостью, прочностью и трещиностойкостью) [1-3]. Несмотря на то что к настоящему времени разработано большое количество составов и технологий получения корундовой керамики, основным ее недостатком остается высокая температура обжига изделий (1650-1700 °C). Тенденция к созданию энергосберегающих технологий предопределяет задачу снижения температуры спекания материалов, что можно достичь в основном двумя принципиально разными способами. Первый способ включает комплекс мер по повышению активности и оптимизации свойств используемого глинозема, второй — введение модифицирующих добавок [1, 4]. Если предъявляются строгие требования к химической и структурной однородности, то используют субмикронные порошки, причем высокодисперсные порошки применяют как в качестве добавки, так и в качестве основного сырья [5, 6]. Высокодисперсные порошки получают механоактивацией, лазерным испарением, электровзрывом, разложением солей. Способы различаются по производительности, виду используемых прекурсоров и т. д. При каждом способе получения сравнимые по размерам порошки будут различаться морфологией частиц [7]. Цель настоящей работы — исследование

> ⊠ Ю. И. Комоликов E-mail: yikom@yandex.ru

влияния добавок высокодисперсного Al_2O_3 , полученного различными способами, на физикомеханические свойства корундовой керамики.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В качестве основного компонента при получении корундовой керамики был применен глинозем марки ГН производства Бокситогорского глиноземного завода (рис. 1). Порошок пред-

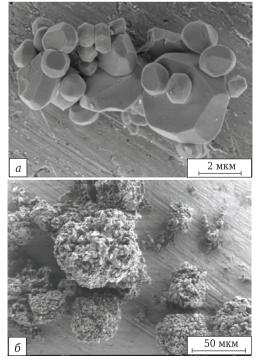


Рис. 1. Глинозем марки ГН: a — отдельные частицы; δ — агломераты

ставлял собой агломераты хорошо сформированных округлых частиц размерами до 5 мкм с удельной поверхностью $(0,6\pm0,1)$ м²/г и содержанием α -Al $_2$ O $_3$ около 95 мас. % [8]. В качестве активатора спекания использовали высокодисперсные порошки Al $_2$ O $_3$, синтезированные методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) и методом сжигания нитратов (СН). Оба метода по технологии получения порошков и производительности являются достаточно привлекательными, но значительно различаются по стоимости оборудования. ЭВП как метод получения нанопорошков основан на электрическом взрыве, возникающем при пропускании через

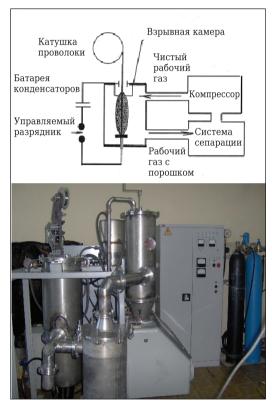


Рис. 2. Схема и внешний вид установки ЭВП

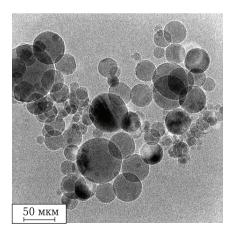


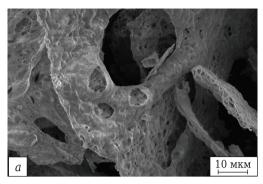
Рис. 3. Частицы высокодисперсного порошка Al₂O₃, полученные методом ЭВП

проволоку импульса тока плотностью 104–106 А/мм² [9]. Схема установки и ее внешний вид показаны на рис. 2.

Основные условия получения высокодисперсного порошка Al_2O_3 методом ЭВП: напряжение батареи конденсаторов 25 кВ, емкость батареи 3,2 мкФ, длина проволоки 226, диаметр 0,52 мм, рабочая среда — смесь газов аргона и кислорода (содержание O_2 10 об. %), частота взрывов 0,5 Гц. Удельную поверхность порошка Al_2O_3 измеряли методом БЭТ (сорбция-десорбция азота) на приборе «TriStar 3000 V6.03A». Форму частиц определяли на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100.

Методом ЭВП был получен порошок Al_2O_3 со средним размером частиц 75 нм и удельной поверхностью 54 м²/г. Все частицы имели сферическую форму (рис. 3). Фазовый состав и характеристики структуры измеряли на дифрактометре «D8 Discover» в медном K_α -излучении с монохроматором на вторичном пучке. Дифрактограммы обрабатывали с применением компьютера по специальной программе. Содержание фаз оценивали по отношению интенсивностей линий с использованием установленной ранее калибровочной зависимости отношения интенсивностей от состава. Размер зерен определяли методом Шерера по интегральной ширине линий при 2θ около 34,5 град.

Второй высокодисперсный порошок Al₂O₃ синтезировали методом СН, сущность которого заключается в нагревании смеси растворов нитратов металлов с восстановителем [10, 11]. К раствору нитрата алюминия добавляли рассчитанную навеску восстановителя — глицина (аминоуксусная кислота квалификации ч. по ГОСТ 5860), смесь тщательно перемешивали. Упаривание и сжигание полученного раствора вели на электроплитке мощностью 1,5-2 кВ порциями по 600 см³ в алюминиевом реакторе вместимостью 3 дм³. После достижения раствором сиропообразной консистенции начиналась экзотермическая окислительновосстановительная реакция нитрата с глицином, которая сопровождалась сильным разогревом реакционной смеси (до 1000 °C) и выделением большого количества газообразных продуктов. Начавшись в некоторой произвольной точке смеси, процесс синтеза в течение нескольких секунд распространялся на весь объем. Полученный легкий объемный порошок Al_2O_3 (рис. 4, a) прокаливали в муфельной печи типа СНОЛ при 850 °C в течение 1 ч для завершения синтеза и удаления непрореагировавшего глицина и продуктов его окисления. Продукт измельчали до получения тонкодисперсного порошка с размерами кристаллитов 52-65 нм и удельной поверхностью 40-45 м²/г (рис. 4, б). Частицы порошка имели пластинчатую структуру.



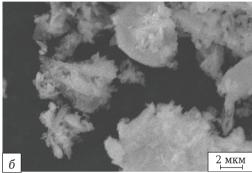


Рис. 4. Микроструктура порошка: a — непосредственно после сжигания; δ — после отжига и измельчения

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из основного порошка — глинозема марки ГН готовили водный шликер по технологии, описанной в статье [12]. В шликер вводили добавку высокодисперсного глинозема в количестве 1,5, 2,5 и 4 % и перемешивали в шаровой мельнице в течение 2 ч. Из шликера отливали балочки размерами 7×7×70 мм, которые сушили и спекали в муфельной печи в атмосфере воздуха. Для изучения особенностей процесса спекания исследовали изменение плотности керамических

заготовок в процессе нагрева. Температуру изменяли линейно от 20 до 1550 °С. Нагрев проводили со скоростью 1,5 °С/мин и выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Плотность обожженных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах AUW-220D («Shimadzu»), оснащенных специальной приставкой.

Изменение плотности образцов в зависимости от температуры обжига и вида добавки приведено в табл. 1. Плотность образцов возрастает линейно с повышением температуры и количества вводимой добавки. Морфология частиц порошка существенно не влияет на изменение плотности. Плотность образцов, обожженных примерно при 1550 °C, при содержании добавки 4,0 % достигает около 98 % теоретической независимо от вида вводимого высокодисперсного порошка Al₂O₃. У спеченных образцов после обжига при 1550 °C исследовали механические свойства. Предел прочности при изгибе определяли на установке «Instron-1185», микротвердость и трещиностойкость — на установке «Nanotest 600» с использованием алмазной пирамиды Виккерса. Для обработки данных брали среднеарифметическое из результатов десяти измерений. Характеристика образцов приведена в табл. 2. Как видно из табл. 2, введение высокодисперсного порошка Al₂O₃ положительно влияет на весь комплекс физико-механических свойств корундовой керамики. При этом наибольший эффект достигается при использовании высокодисперсных порошков Al₂O₃, полученных методом ЭВП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для снижения температуры спекания корундовых изделий с использованием глинозема марки ГН Бокситогорского глиноземного завода целе-

Таблица 1. Изменение плотности образцов в зависимости от температуры обжига, количества и вида добавки Al₂O₃

Температура обжига, °С	Плотность, г/см³, образцов						
	с добавкой Al ₂ O ₃ *, %			600 -060			
	1,5	2,5	4,0	без добавки			
1100	2,56 / 2,87	2,91 / 3,05	3,36 / 3,28	2,38			
1350	3,43 / 3,38	3,26 / 3,47	3,61 / 3,59	3,16			
1450	3,58 / 3,56	3,52 / 3,66	3,76 / 3,77	3,36			
1550	3,65 / 3,68	3,86 / 3,85	3,90 / 3,87	3,62			
$*$ В числителе — с добавкой высокодисперсного ${ m Al_2O_3}$, полученного методом ЭВП, в знаменателе — методом СН.							

Таблица 2. Характеристика образцов после обжига при 1550 °C

	Значения показателя образцов						
Показатели	с добавкой Al ₂ O ₃ *, %			£ £			
	1,5	2,5	4,0	без добавки			
Предел прочности при изгибе, МПа	244 / 205	312 / 238	350 / 290	200			
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	16,0 / 15,6	17,0 / 15,8	17,4 / 15,9	15,7			
Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	4,8 / 4,0	6,9 / 3,5	7,2 / 4,4	3,2			
* Cм. сноску к табл. 1.							

№ 11 2017 **Hobbie Ofheytopbi** ISSN 1683-4518 **47**

сообразно использовать высокодисперсные порошки Al_2O_3 в количестве 2,5–4,0 мас %.

Применение высокодисперсного порошка ${\rm Al_2O_3}$ (не более 4 мас. %) в составе корундовой керамики обеспечивает снижение температуры ее спекания. При этом морфология частиц высокодисперсных порошков, полученных методами ЭВП и СН, на снижение температуры спекания существенно не влияет.

Библиографический список

- 1. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. М.: Металлургия, 1981. 267 с.
- 2. **Эванс, А. Г.** Конструкционная керамика / А. Г. Эванс, Т. Г. Лэнгдон. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
- 3. **Badmos**, **Adebayo Y**. Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications / **Adebayo Y**. **Badmos**, **Douglas G**. **Ivey** // J. Mater. Sci. 2001. \mathbb{N} 6. P. 4995–5005.
- 4. *Yan, Man F.* Effect of physical, chemical, and kinetic factors on ceramic sintering / *Man F. Yan* // Advance in Ceramics. Vol. 21: Cer. Powder Science, Copyright, The Am. Ceram. Soc. 1987.
- 5. **Hsu, Yung-Fu.** Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine Al_2O_3 powder / Yung-Fu Hsu, Sea-Fue Wang, Ta-Wui Cheng // Mater. Sci. Eng. 2003. Vol. 362. P. 300–308.
- 6. **Zeng, Wenming.** Sintering kinetics of Al_2O_3 powder / Wenming Zeng, Lian Gao, Linhua Gui, Jinkun Guo // Ceram. Int. 1999. Vol. 25. P. 723–726.
- 7. **Sathiyakuman**, **M.** Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina / M. Sathiyakuman, F. B. Gnanam // J. Mater. Process. Technol. 2003. Vol. 133. P. 282–286.
- 8. **Комоликов, Ю. И.** Выбор материала для формирования керамических пористых диафрагм / Ю. И. Комо-

Показано, что добавка высокодисперсного порошка ${\rm Al_2O_3}$ в шихту корундовой керамики приводит к увеличению ее механической прочности и трещиностойкости. Эффективность упрочнения зависит главным образом от формы частиц вводимого порошка. При одинаковом содержании порошка высокодисперсной фракции рациональнее использовать порошки со сферической формой частиц.

ликов, И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 35-38.

Komolikov, Yu. I. Choice of material for molding porous ceramic diaphragms / Yu. I. Komolikov, I. D. Kashcheev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 6. — P. 404–407.

- 9. *Kotov, Yu. A.* Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / *Yu. A. Kotov* // J. Nanopart. Res. 2003. Vol. 5, № 5/6. P. 539–550.
- 10. **Sheppard, L. M.** Low-temperature synthesis of ceramics / L. M. Sheppard // Adv. Vat. and Process, inc. Metal. Progr. 1986. Vol. 130, N 5. P. 47–51.
- 11. **Segal, D.** Chemical synthesis of ceramic materials / D. Segal // J. Mater. Chem. 1997 № 7 (8). P. 1297–1305.
- 12. **Комоликов, Ю. И.** Термическое расширение композиционной керамики системы диоксид циркония оксид алюминия / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов // Новые огнеупоры. 2016. № 9. С. 59-62.

Komolikov, Yu. I. Thermal expansion of composite ceramic of the zirconium dioxide – aluminum oxide system / Yu. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, V. R. Khrustov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 516–519. ■

Получено 03.09.17 © Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. И. Пудов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

