

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Российский химико-технологический  
университет имени Д. И. Менделеева»**



На правах рукописи

**Аунг Чжо Мо**

**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРО-  
ПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВ-  
КАМИ В СИСТЕМАХ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$   
 $\text{MgO-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

**Москва – 2020**

Диссертационная работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: **Лукин Евгений Степанович**, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: **Косенко Надежда Федоровна**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии керамики и наноматериалов (ТКиН), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" ФГБОУ ВО "ИГХТУ"

**Иванов Дмитрий Алексеевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры МиТОМ — материаловедения и технологии обработки материалов, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова**»

Защита состоится «15» октября 2020 года в 12 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета РХТУ. Р.02 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
РХТУ. Р.02



Потапова Е.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы:** Композиционные керамические материалы, изготавливаемых из оксиды, занимают значительную долю в общем объеме производства композиционных материалов.

Среди всех оксидных материалов и их соединений выделяется корундовая керамика, которая благодаря своим физико – механическим, термическим и электрофизическим свойствам наиболее широко применяется во многих областях техники.

Электрокорунд является основой корундовых огнеупоров, изготавливаемых на глинистой или глиноземистой связках для применения в качестве футеровки рабочей зоны высокотемпературных печей с температурой 1600 – 1800°С. Кроме того электрокорунд используют для изготовления огнеприпаса для обжига керамических изделий и прокаливания порошков глинозёма. Использование электрокорунда каких-либо фракций для получения плотной керамики не известно, так как считается, что ЭПК даже очень мелких фракций не спекаются до плотного состояния из-за инертного состояния поверхности зерен. Имеет место лишь припекание в зоне контакта зерен, что приводит к некоторому упрочнению образцов керамики.

Однако идея использовать электрокорунд в качестве исходного материала для получения плотной керамики постоянно возникает в связи с тем, что такая керамика будет иметь высокую твёрдость, определяемая твёрдостью зерен, отсутствие роста кристаллов, высокую износостойкость.

Кроме этого технология плотной корундовой керамики на основе электрокорунда отличается простотой. Нет необходимости использовать достаточно сложную технологию подготовки шихты при использовании в качестве исходного материала различные виды глинозёма. Электроплавленный корунд можно использовать без всякой дополнительной технологической обработки непосредственно в том виде, в котором производится в промышленности. Конечно, необходимо применять только высокочистый белый электроплавленный корунд. Получение плотной керамики с использованием электрокорунда возможно только при применении добавок порошков эвтектического состава оксидных систем, образующих при спекании расплав, хорошо смачивающий поверхность зерен ЭПК и стягивающий их до максимально плотной упаковки и заполняющий оставшуюся часть пор. Таким образом, можно получить плотную керамику с применением электроплавленного корунда.

Проведение таких исследований является интересным с научной и практической точек зрения и можно считать весьма актуальной в плане возможного применения такой керамики в важных областях.

**Целью настоящей работы** является исследование процессов уплотнения до высокой плотности, фазообразования, формирования микроструктуры и упрочнения композитов на основе электроплавленного корунда с применением в качестве добавки, обеспечивающих спекание по жидко-фазному механизму, субмикронных порошков эвтектических составов оксидных систем  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ ,  $Al_2O_3-MgO-MnO$ ,  $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , а также  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи.

1. Получение плотных и прочных композиционных материалов на основе электроплавленного корунда (ЭПК) при температурах спекания 1550°С.
2. Выбор исходных оксидов, используемых в эвтектических системах.
3. Изготовление субмикронных порошков эвтектических добавок с учетом их составов.
4. Изготовление керамических образцов с эвтектическими добавками, включая смешивание, формование, определение плотности прессовок.
5. Изучение влияния количества добавок эвтектических систем  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ ,  $Al_2O_3-MgO-MnO$ ,  $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  в составе композиций и влияния температуры спекания на их уплотнение.

6. Определение физико-механических свойств и микроструктуры получаемых корундовых композиционных материалов в зависимости от количества добавки и температуры спекания.
7. Изучение влияния введения добавки частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) на формирование микроструктуры и упрочнение керамических материалов на основе электроплавленного корунда.

#### **Научная новизна**

1. Проведенные исследования показали, что характер изменения усадки и пористости композитов в зависимости от температуры обжига определяется составом эвтектической добавки оксидной системы, количеством добавки и температурой образования расплава. Минимальная пористость композитов 0,2-1 % при плотности 3,80 – 3,89 г/см<sup>3</sup> достигается при 7% мас. или 15% мас. добавки при температуре обжига 1550°C.
2. Спекание образцов в композитов осуществляется для всех составов по жидкофазному механизму. При обжиге образуется расплав эвтектики, который смачивает поверхность зерен электрокорунда и за счет сил поверхностного натяжения расплава стягивает зерен до максимально плотной упаковки. О перемещении зерен ЭПК в объем пор свидетельствует наличие усадки образцов и изменение пористости. Расплав, располагающийся по поверхности зерен ЭПК, при охлаждении кристаллизуется с образованием соответствующих фаз, определяющих упрочнение композитов.
3. При использовании эвтектической добавки в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO при всех температурах обжига 1450 – 1550°C происходит равномерное одинаковое уплотнение при всех количествах вводимой добавки, что обусловлено образованием одинакового количества расплава при одном и том же количестве добавки. Свойства расплава оказываются одинаковыми, о чем свидетельствует кривая усадки, аналогичная кривой изменения пористости. По-видимому, вязкость расплава мало изменяется с повышением температуры, что может быть связано с одновременным присутствием в расплаве оксидов MnO и TiO<sub>2</sub>.
4. Микроструктура получаемых композиционных материалов имеет ламинарное строение – вокруг зерен электроплавленного корунда локализованы субмикронные равноосные включения закристиализованных фаз, образующие непрерывный каркас из кристаллизующихся соединений. Композит электрокорунд – наночастицы частично стабилизированного диоксида циркония, модифицированный эвтектической добавкой, имеет однородную равнокристаллическую структуру, образуя промежуточные слои между зернами ЭПК по типу “ композит в композите”.
5. Прочность при изгибе образцов композитов зависит от вида кристаллизующихся из расплава фаз и их взаимодействия с поверхностью зерен ЭПК. Величина прочности составляет 200 – 330 МПа. Введение в состав композита дополнительно с добавкой в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO частично стабилизированного диоксида циркония позволяет получить прочность до 400 – 420 МПа.

**Практическая значимость:** Разработана простая технология новых плотных композиционных керамических материалов на основе электроплавленного корунда с температурой спекания 1550°C с использованием различных эвтектических добавок оксидных систем.

Полученная композиционная керамика характеризуется пористостью менее 1%, прочность при изгибе до 330 – 420 МПа и высокой твердостью.

Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда может быть использована для применения в качестве износостойких изделий, деталей для электронной техники, элементов бронезащиты.

### **На защиту выносятся:**

1. Обоснование выбора для изготовления композиционной керамики электроплавленного корунда, в качестве добавок эвтектические составы оксидных систем.
2. Результаты исследования уплотнения и упрочнения образцов композитов в зависимости от температуры обжига и количества добавок оксидных систем  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ ,  $Al_2O_3-MgO-MnO$ ,  $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$ .
3. Результаты изучения микроструктуры и особенностей строения керамики в зависимости от состава.
4. Положения относительно механизма спекания композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с субмикронными добавками эвтектических составов оксидных систем.

**Апробация работы и публикации:** Основные результаты исследования представлены на следующих конференциях: на конференции «XIII Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2017» (Москва-РХТУ-2017); на конференции «XIV Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2018» (Москва-РХТУ-2018); на конференции «Научно-практическая молодежная конференция с международным участием» (Уфа: РИЦ БашГУ, 2018); на конференции «ICCMC 2018: 20th International Conference on Ceramic Materials and Components» (Rome-Italy-2018).

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах и Scopus, включенных в перечень ВАК.

**Структура и объем работы:** Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации 113 страниц, включая 29 рисунков, 16 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

**ГЛАВА 1. Обзор литературы.** Представлены области применения корундовой керамики. Обсуждаются структура и свойства корунда, особенности пористость, плотность, прочность, твердость, теплопроводность, термостойкость и диэлектрическая проницаемость. Приведены влияние добавок на спекание и свойства корундовой керамики. Рассмотрены способ повышения ее механической прочности. Перспективы использования добавок эвтектических составов оксидных систем для изготовления современных видов корундовой керамики.

**ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.** Приведены используемые исходные материалы для приготовления композиционных керамических образцов (табл. 2.1). Представлены обоснование выбора эвтектических добавок оксидных систем. Линейной усадки ( $\Delta L$ ), пористости ( $P_o$ ), плотности ( $\rho$ ), водопоглощения ( $W$ ), прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) определены с использованием стандартных методов. Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка добавки и материалов на их основе проводили на дифрактометре XRD-6000 (фирма «Shimadzu») в  $\lambda$ -Co излучении. Исследование особенностей микроструктуры спеченных образцов керамических материалов проводили на электронном микроскопе VEGA3 TESCAN. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981Н (ГОСТ 9450–76).

Таблица 2.1

Список используемых исходных материалов

<b>Названия материалов</b>	<b>Краткие формулы</b>	<b>Марки</b>	<b>ГОСТ, ТУ</b>
Электроплавленный корунд (ЭПК)	$\alpha-Al_2O_3$	F – 1000 F – 600	ГОСТ 28818 – 90
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	хч	ГОСТ 1187 – 76

Магний углекислый основной	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$	ч	ГОСТ 6419 – 78
Оксид титана (рутил)	$TiO_2$	Р– 02	ГОСТ 9808 – 84
Марганец (II) углекислый основной водной	$MnCO_3 \cdot 2H_2O$	ч	ГОСТ 7205 – 77
Оксид кремния аморфный	$SiO_2$	чда	ГОСТ 9428 – 80
Оксихлорид циркония 8- водный	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	хч	ТУ 6–09–3677–74
Иттрий хлорид 6- водный	$YCl_3 \cdot 6H_2O$	хч	ТУ 6 – 09 – 4773 – 84

Порошки добавок эвтектических составов получали термоллизом гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании исходных материалов. Компоненты с учетом ППП подвергали совместному смешению на планетарной мельнице в течение 40 – 60 мин в зависимости от состава эвтектики при соотношении материал : шары : этанол 1:4:4. После высушивания порошок композиции прокаливали при 1200°C, а затем измельчали для получения субмикронной (менее 1 мкм) дисперсности.

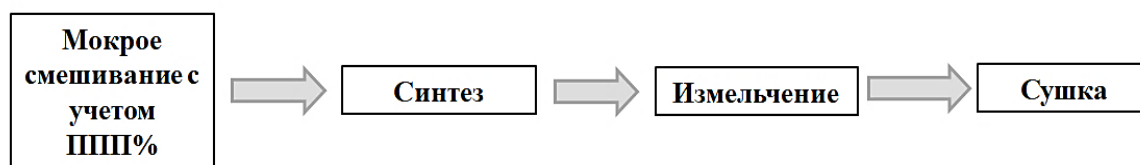


Рис 2.1. Технологическая схема для приготовления эвтектических составов

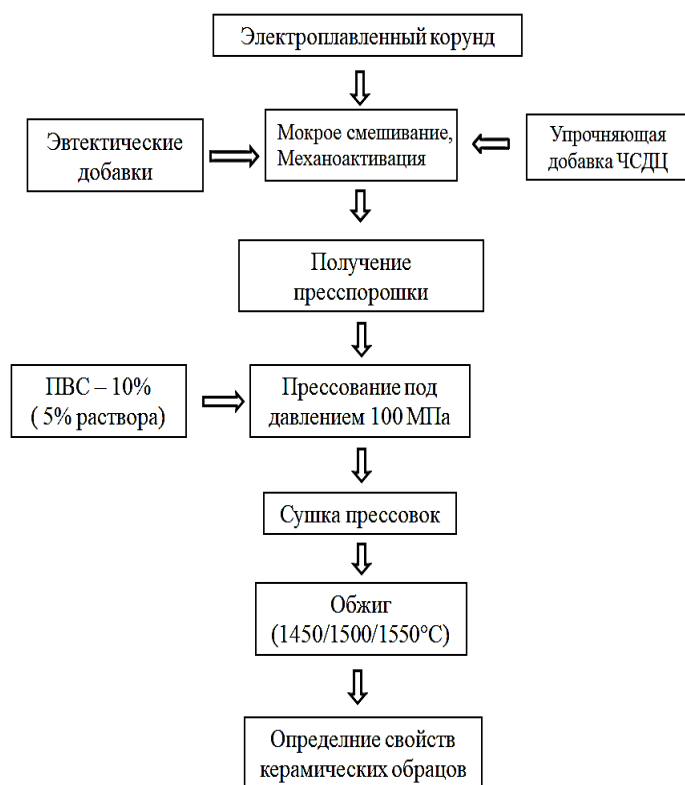


Рис 2.2. Технологическая схема получения композиционных материалов

Для изготовления образцов композиционной керамики на основе ЭПК, его смешивали с порошками добавки в различной количестве на планетарной мельнице в этиловом спирте при соотношении материал : шары : этанол 1:4:4 в течение 40 мин. При смещении порошков в планетарной мельнице происходит процесс не только смешения, но и процесс механоактивации, что существенно влияет на состояние поверхности зерен ЭПК. Образцы в виде дисков размерами 20×5 мм и балочек размерами 40×6×4 мм прессовали методом одноосного полусухого прессования под давлением 100 МПа. Обжиг проводили в воздушной среде при скорости нагревания 200°C/час при температурах 1450, 1500 и 1550°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

### ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-MnO$

В данной главе приведены результаты исследований получения двух видов композиционной керамики на основе электрокорунда с размером зерен 20 мкм (F – 600) и размером зерен 10 мкм (F – 1000) с добавкой эвтектического состава в оксидной системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ .

#### Раздел 3.1. Получение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с размером зерен 10 мкм (F – 1000) с добавкой эвтектического состава в оксидной системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO$

В данном разделе рассматривается возможность получения плотной корундовой керамики при использовании в качестве исходного материала электроплавленного корунда марки F-1000 с средним размером частиц 10 мкм (рис. 3.1.1) с добавкой эвтектического состава в системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$  в количестве 1, 3, 5, 7% мас. Результаты полученных значений плотности, пористости и прочности приведены на рис 3.1.3.

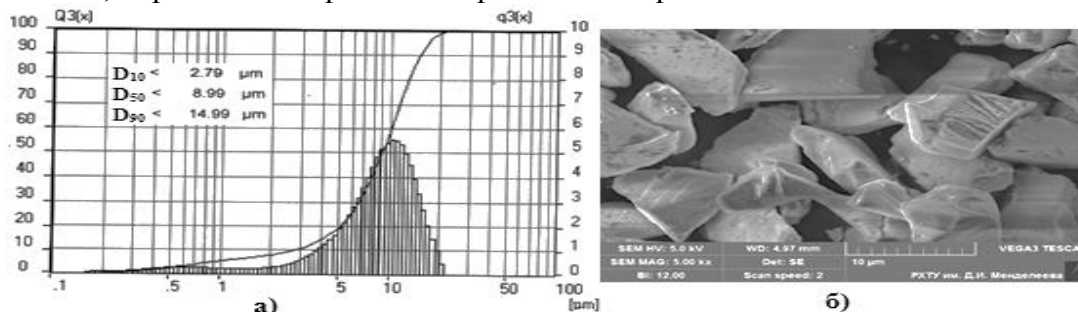


Рис. 3.1.1. Распределение частиц по размерам (а) и микроструктура электрокорунда марки F-1000, полученная с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) (б)

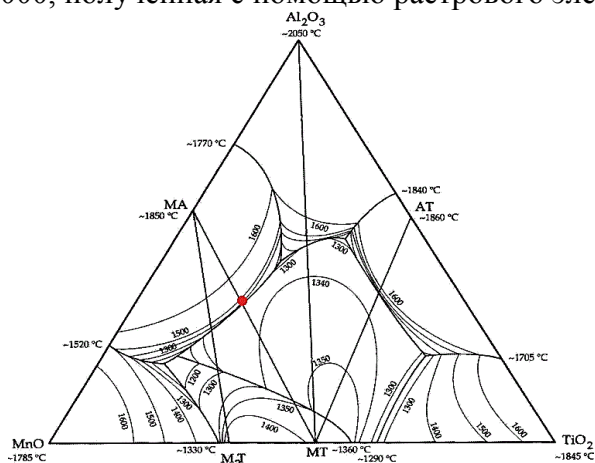


Рис. 3.1.2. Диаграмма состояния в системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$

Состав эвтектики  $Al_2O_3$  – 30%,  $MnO$  – 53%,  $TiO_2$  – 17%, температура образования расплава – 1390°C.

При использовании эвтектической добавка в системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$  при всех температурах обжига 1450 – 1550°C происходит равномерное одинаковое уплотнение при всех количествах вводимой добавки, что обусловлено образованием одинакового количества расплава при одном и том же количестве добавки. Свойства расплава оказываются одинаковыми, о чем свидетельствует кривая усадки, аналогичная кривой изменения пористости. По-видимому, вязкость расплава мало изменяется с повышением температуры, что может быть связано с одновременным присутствием в расплаве оксидов  $MnO$  и  $TiO_2$ .

Характер кривых усадки и пористости свидетельствует об отсутствии растворения в расплаве зерен электрокорунда. При содержании добавки всего 7 % мас. пористость образ-

цов керамики при всех температурах обжига составляет около 1%, а прочность достигает значения 210 МПа.

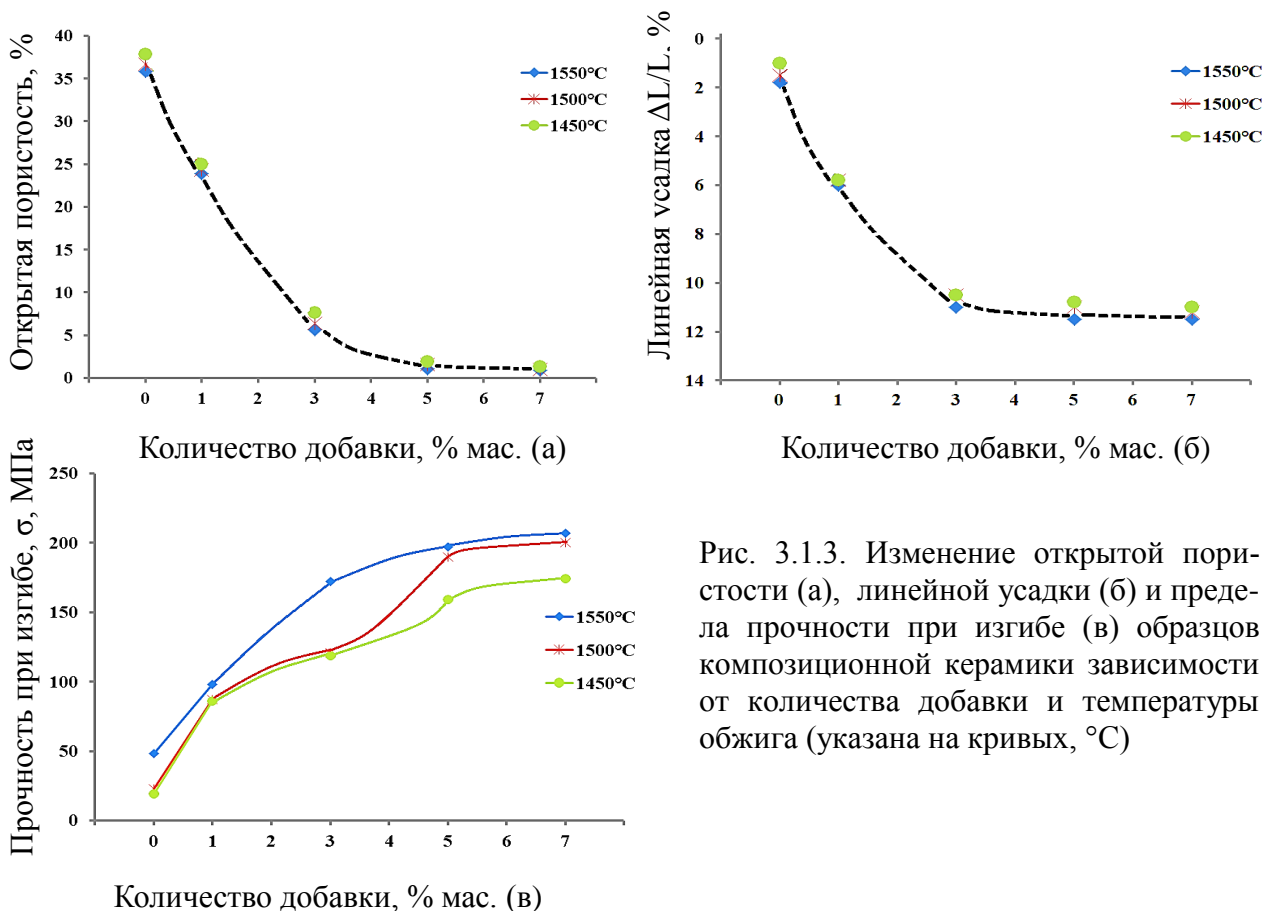


Рис. 3.1.3. Изменение открытой пористости (а), линейной усадки (б) и предела прочности при изгибе (в) образцов композиционной керамики зависимости от количества добавки и температуры обжига (указана на кривых, °С)

Можно полагать, что с увеличением количества добавки за счет сил поверхностного натяжения расплав стягивает зерна ЭПК до максимально плотной упаковки, и одновременно расплав заполняет оставшиеся открытые поры [1].

### Раздел 3.2. Получение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с размером зерен 20 мкм (F – 600) с добавкой эвтектического состава в оксидной системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO$

В данном разделе рассматривается возможность получения плотной керамики при использовании в качестве исходного материала электроплавленного корунда (F – 600) с размером зерен 20 мкм при введении добавки той же самой оксидной системы  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ . Результаты по спекания образцов приведены в таблице 3.2.1.

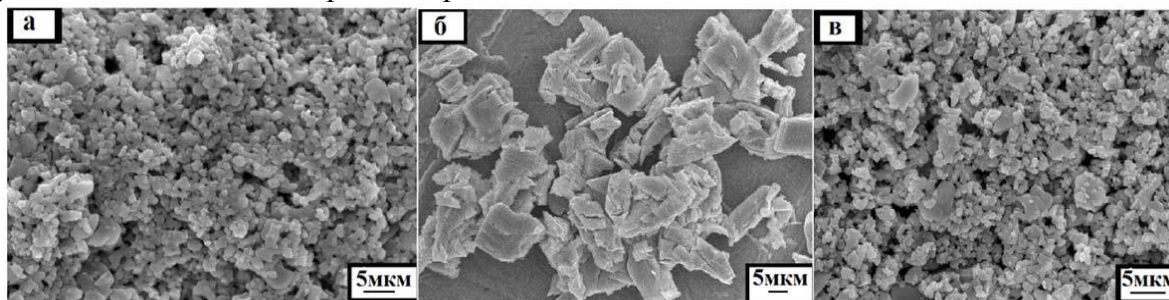


Рис. 3.2.1. Фотографии микроструктуры порошков а) эвтектическая добавка, б) – электроплавленный корунд F–600, в) – шихта после измельчения в планетарной мельнице



Таблица 3.2.1

Температуры обжига (°С)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига (г/см <sup>3</sup> )	Линейная усадка, Δl/l (%)	Плотность после обжига (г/см <sup>3</sup> )	Пористость (%)	Прочность (МПа)
1500°С	0	2,38	5,4	3,03	26,4	75±10
	1	2,43	11,7	3,58	7,1	157±10
	3	2,4	13,8	3,86	0,4	219±10
	5	2,4	13,8	3,85	0,3	225±10
	7	2,4	13,9	3,87	0,2	248±10
1550°С	0	2,44	7,1	2,95	21,5	97±10
	1	2,42	12,8	3,79	1,4	215±10
	3	2,4	13,8	3,87	0,4	212±10
	5	2,42	13,8	3,86	0,2	211±10
	7	2,4	14,2	3,89	0,1	208±10

В составах, содержащих эвтектическую добавку, перемещение зерен ЭПК под действием сил поверхностного натяжения расплава происходит достаточно интенсивно. Полученный зерновой состав после измельчения шихты в планетарной мельнице из-за дробления зерен ЭПК приводит к плотной упаковке зерен, о чем свидетельствует достаточно высокая плотность образцов после обжига 3,87 – 3,89 г/см<sup>3</sup>. Кроме этого наблюдается образование зерен ЭПК с размерами 25 – 30 мкм, что происходит в результате припекания мелких зерен ЭПК к более крупным, их слияние и образование некоторого количества зерен с большими размерами, чем были в исходном порошке F – 600 [2, 3].

**Выводы по главе 3:** Для образцов с электрокорундом F – 1000 имеет место равномерное одинаковое при всех температурах обжига уплотнение с достижением плотности 3,82 г/см<sup>3</sup>.

При обжиге образцов с электрокорундом F – 600 наблюдается более интенсивное спекание, плотность достигает значений 3,87 – 3,89 г/см<sup>3</sup>. Это происходит в результате более плотной упаковки зерен ЭПК, так как при подготовке шихты в планетарной мельнице имеет место дробление исходных зерен с образованием зерен размерами 5 – 10 мкм. Получаемый зерновой состав при содержании добавки 3 %мас. обеспечивает уплотнение до пористости менее 0,5 %, а при 7 % пористость составляет 0,2 %, а прочность при изгибе 250 Мпа [1-3].

#### ГЛАВА 4. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnO

Электрокорунд смешивали и механоактивировали с порошком добавки, состоящей из смеси порошков шпинелей, вводимой в количестве 1, 3, 5, 7, 10, 15% мас. Полученные результаты приведены на рис 4.2.

После обжига при 1450°С пористость всех образцов находится на уровне 30 %, усадка 3–4 %; прочность сравнительно невысокая. После обжига при 1500°С показатели спекания образцов существенно улучшаются. При содержании добавки 10–15 мас. % при температуре 1550°С имеют практически нулевую открытую пористость при плотности 3,82 г/см<sup>3</sup>. Предел прочности при изгибе достигает 211 МПа.

Микроструктуры показаны на рис. 4.3. Резкое снижение пористости имеет место при количестве добавки 10 – 15% масс, когда образующийся эвтектический расплав стягивает зерна ЭПК до максимальной степени упаковки и заполняет поры. При этих условиях количе-

ство добавки и температура обжига 1550°C обеспечивает получение керамики практически с нулевой пористостью.

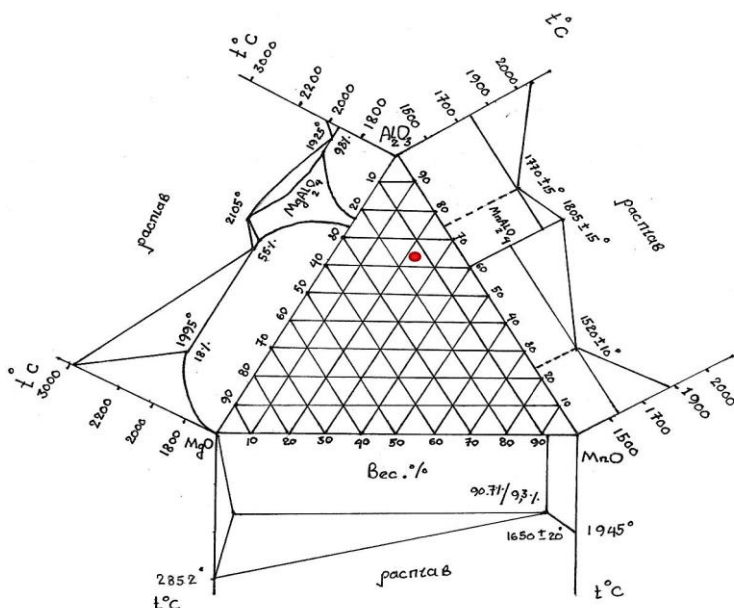


Рис 4.1. Диаграмма состояния в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$

Основными кристаллическими фазами в этой системе являются алюмо-магнезиальная шпинель  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ , алюмомарганцевая шпинель. Между этими двумя шпинелями при соотношении 1:1 существует эвтектика, температура плавления которой составляет  $1505 \pm 10^\circ\text{C}$ , соотношение оксидов в тройной системе будет следующим, % мас.:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 68,58$ ;  $\text{MgO} - 10,9$ ;  $\text{MnO} - 20,52$ .

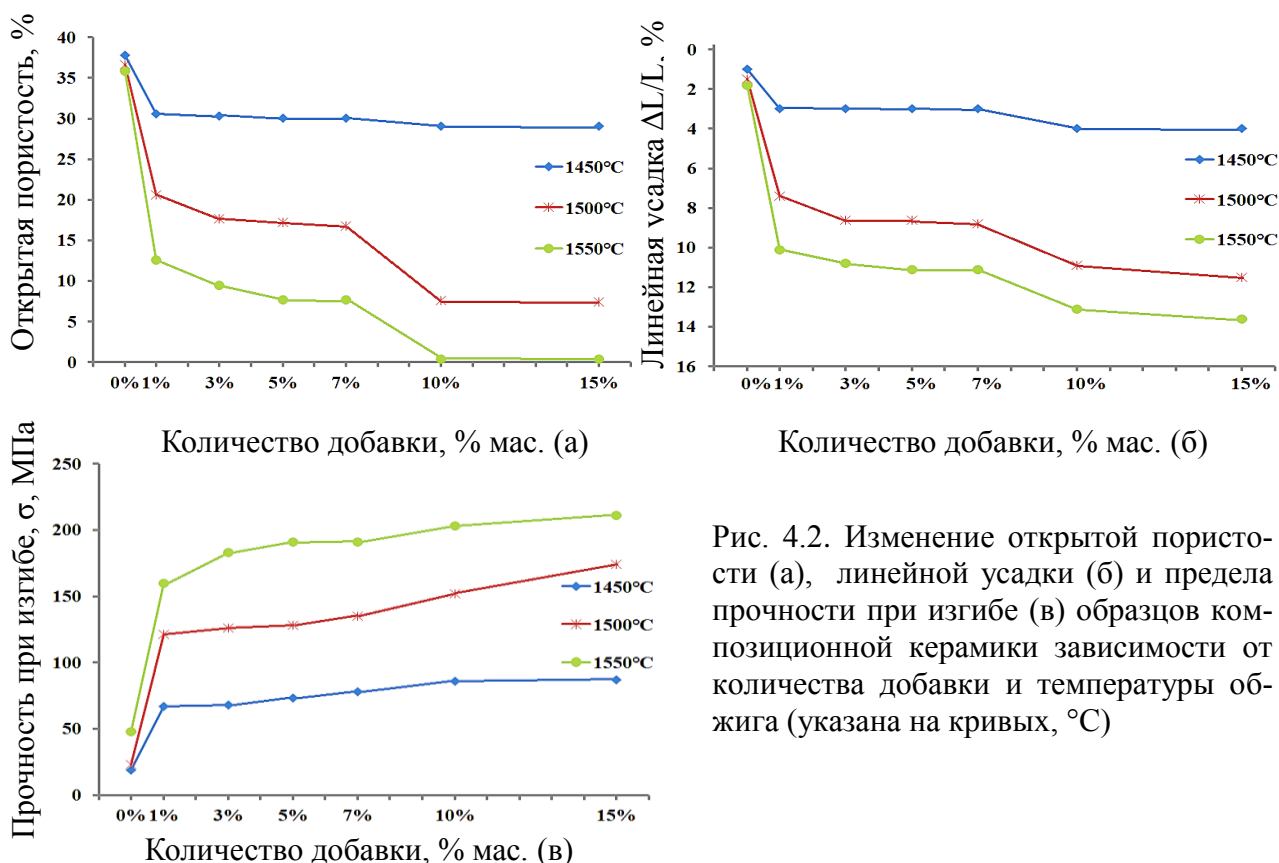


Рис. 4.2. Изменение открытой пористости (а), линейной усадки (б) и предела прочности при изгибе (в) образцов композиционной керамики зависимости от количества добавки и температуры обжига (указана на кривых, °C)

При всех температурах обжига наблюдается резкое увеличение усадки и уменьшение пористости. Возможно, даже небольшое количество дисперсной добавки приводит к интенсивному взаимодействию с поверхностью зерен, а силы взаимного припекания частиц добавки настолько сильны, что стягивают зерна ЭПК в объём пор до максимального соприкосновения. Полученная керамика характеризуется плотностью  $3,82 \text{ г/см}^3$  при открытой пористости около 0,4 % и пределе прочности при изгибе 200–220 МПа [4, 5].

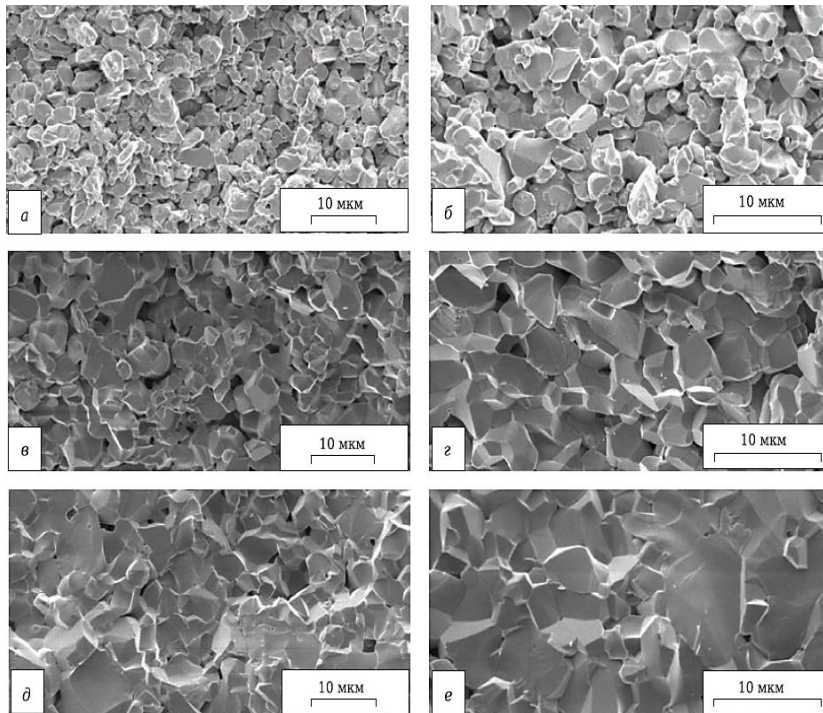


Рис. 4.3. Микроструктура образцов чистого корунда (а, б) и композиционных керамических образцов с содержанием добавки 3% (в, г) и 15 % (д, е), (а, в, д) температура обжига – 1500°С, (б, г, е) – 1550°С.

## ГЛАВА 5. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ В СИСТЕМАХ $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$ и $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $TiO_2$

### Раздел 5.1. Влияние содержания добавки в системе $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$ и температуры обжига на уплотнение и свойства композиционной керамики на основе электроплавленного корунда

В данной раздел 5.1 приведены композиционной керамики на основе электроплавленного корунда марки (F – 1000) при спекании в воздушной среде количества эвтектической добавки в системе  $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$  (рис. 5.1.1).

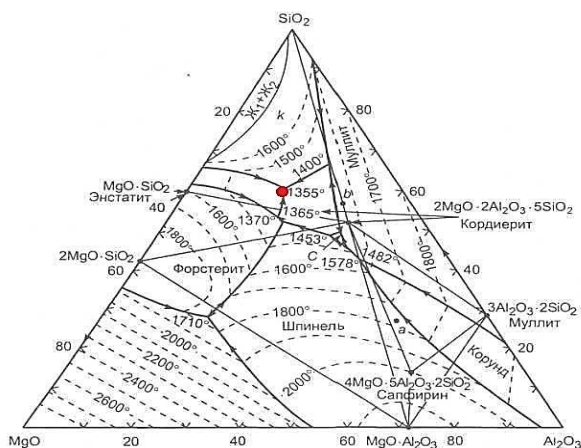
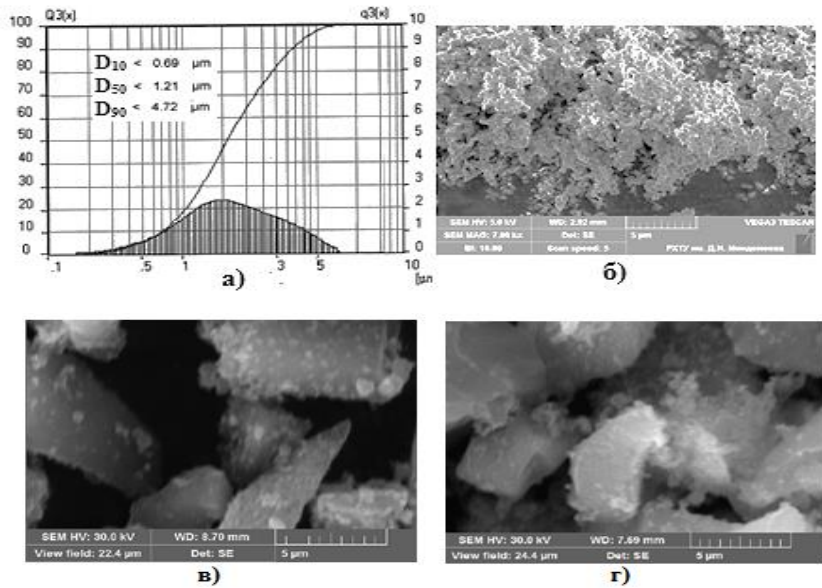


Рис 5.1.1. Диаграмма состояния в системе  $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$

Эта диаграмма выбрана для изготовления порошка добавки эвтектического состава  $Al_2O_3$ - 17,49 % мас,  $MgO$ - 20,6 % мас,  $SiO_2$ - 61,91 % мас. Эвтектика имеет сравнительно низкую температуру образования расплава - 1355°С и содержит компоненты  $MgO$  и  $SiO_2$ , которые благоприятно влияют на процесс спекания оксида алюминия.

Видно (рис 5.1.2), что порошок добавки представляет собой полидисперсную смесь из субмикронных частиц размером  $d = 0,58 - 0,69$  мкм и агрегатов 1 – 4 мкм, состоящих из частиц  $d < 300$  нм. Зерна электроплавленного корунда после гомогенизации композитной шихты, равномерно плакированы субмикронными частицами добавки. Шихта после гомогенизации характеризуется удельной поверхностью около  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Рис. 5.1.2. Распределение частиц по размерам эвтектической добавки (а); микроструктура порошка (РЭМ) эвтектической добавки после синтеза (б); микроструктура (РЭМ) композитной шихты с 1% добавки (в) и микроструктура (РЭМ) композитной шихты с 7% добавки (г).



На рис. 5.1.3 представлена рентгенограмма порошка добавки после синтеза при температуре 1200°C. Согласно рентгенофазовому анализу фазовый состав эвтектической добавки кордиерит ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), кварц ( $SiO_2$ ) и протоэнстатит ( $MgSiO_3$ ).

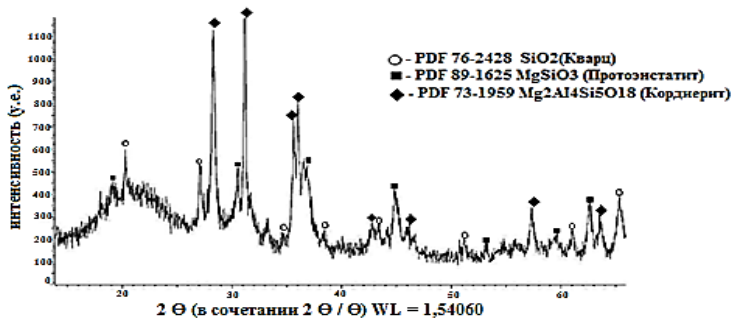
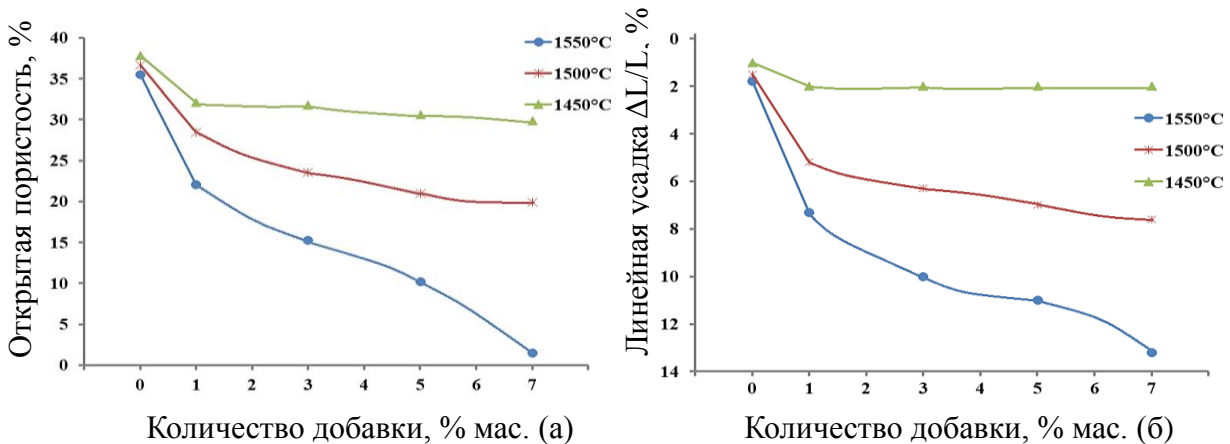


Рис. 5.1.3. Рентгенограмма порошка эвтектического состава в системе  $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$

Результаты спекания заготовок композитного материала на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой в системе  $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$  в количестве 1, 3, 5 и 7 % мас. представлены на рис 5.1.4. Как видно из данных рис 5.1.4, пористость образцов снижается при повышении, как температуры, так и увеличении количества эвтектической добавки. При повышении температуры до 1550°C плотность материала интенсивно увеличивается. При 1550°C и концентрации эвтектической добавки 7% получен материал, обладающий минимальной открытой пористостью (~1,5 %).



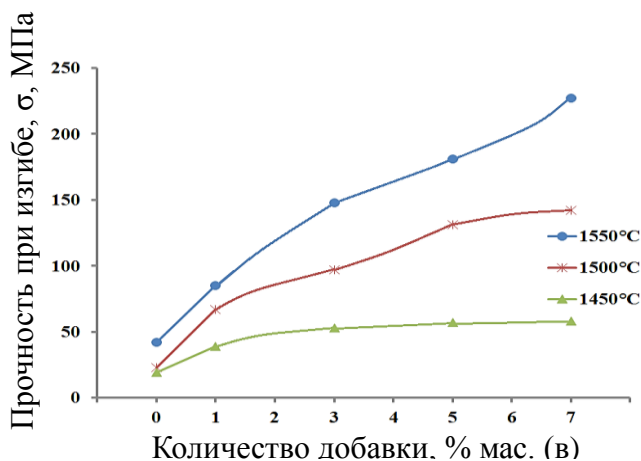


Рис. 5.1.4. Изменение открытой пористости (а), линейной усадки (б) и предела прочности при изгибе (в) образцов композиционной керамики зависимости от количества добавки и температуры обжига (указана на кривых, °С)

Для уточнения влияния добавки на уплотнение и упрочнение была приготовлена вторая партия образцов, содержащих 10 и 15% мас. эвтектической добавки. Образцы были обожжены при 1550°C выдержкой 2 ч. Полученные результаты приведены в таблице 5.1.2.

Таблица 5.1.2

Температуры обжига (°С)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига (г/см <sup>3</sup> )	Линейная усадка, Δl/l (%)	Плотность после обжига (г/см <sup>3</sup> )	Пористость (%)	Прочность (МПа)
1550°C	10%	2,13	13,3	3,55	0,45	291
	15%	2,13	13,6	3,56	0,12	328

Можно полагать, что процесс спекания происходит за счет перемещения зерен ЭПК под действием сил поверхностного натяжения расплава до их максимально плотной упаковки, а при введении 10 и 15 масс. % эвтектической добавки расплав заполняет оставшиеся открытые поры, что уменьшает пористость практически до нуля. Прочность при изгибе материала составляет 330 МПа, что свидетельствует о высокой степени связи закристаллизованных фаз с поверхностью зерен ЭПК.

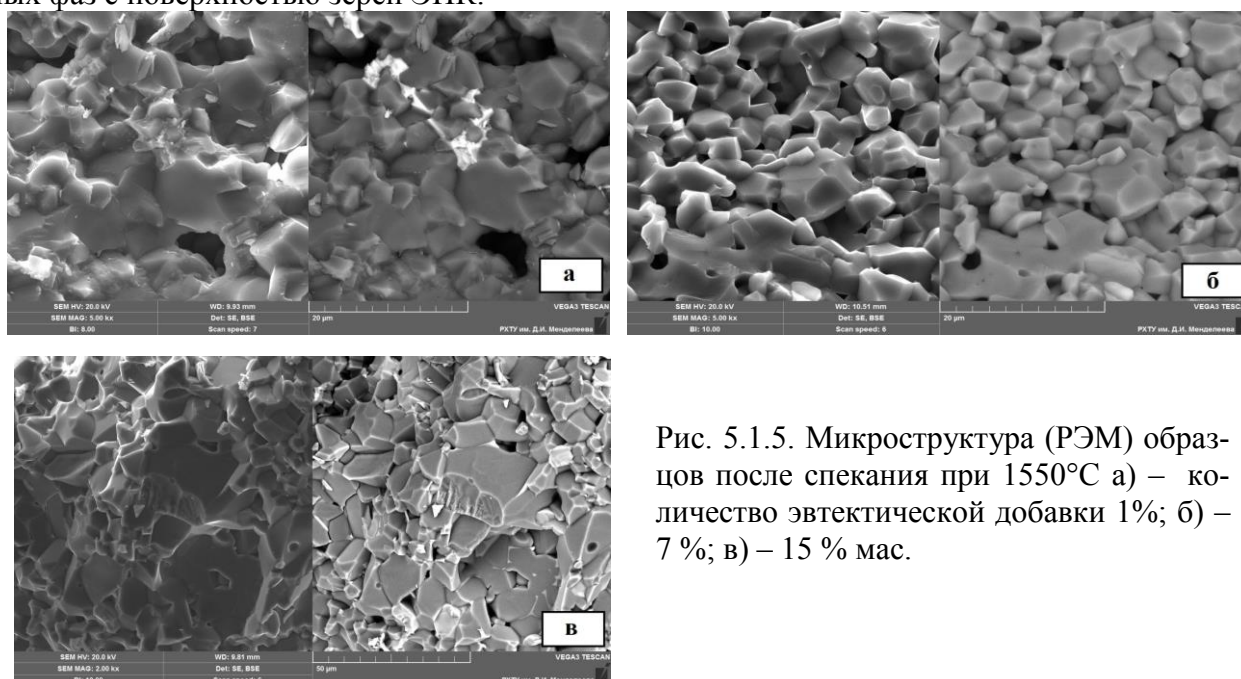


Рис. 5.1.5. Микроструктура (РЭМ) образцов после спекания при 1550°C а) – количество эвтектической добавки 1%; б) – 7%; в) – 15 % мас.

Микроструктура образцов, спеченных при 1550°C и концентрации добавки 1, 7 и 15%, представлена на рис. 5.1.5. Образцы содержат два основных структурных элемента: зерна электроплавленного корунда размерами от 6 до 12 мкм и субмикронные включения зерен эвтектики от 0,5 до 1,0 мкм. Микроструктура керамики имеет ламеллярное строение,

вокруг зерен электроплавленного корунда локализованы субмикронные равноосные включения закристаллизованной эвтектической добавки, образующие непрерывный каркас из кордиерита, протоэнстатита и кристобаллита.

Закристаллизованные фазы существенно влияют на упрочнение образцов керамики – прочность достигает значения 330 МПа. Такую прочность имеет корундовая керамика, изготовленная с применением глинозёма. Это самое большое значение прочности с используемыми добавкой кроме образцов с дополнительным введением ЧСДЦ [6, 7].

## Раздел 5.2. Влияние содержания добавки в системе $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ и температуры обжига на уплотнение и свойства композиционной керамики на основе электроплавленного корунда

Полагает, что в данную главу, следует включить результаты исследований влияния эвтектической добавки системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , вводимой в разном количестве, на уплотнение и упрочнение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда. Электрокорунд смешивали с порошком эвтектической добавки, которую вводили в количестве 1, 3, 5 и 7 % мас., обжигали при 1500°C и 1550°C. Получение результаты приведены рис 5.2.2.

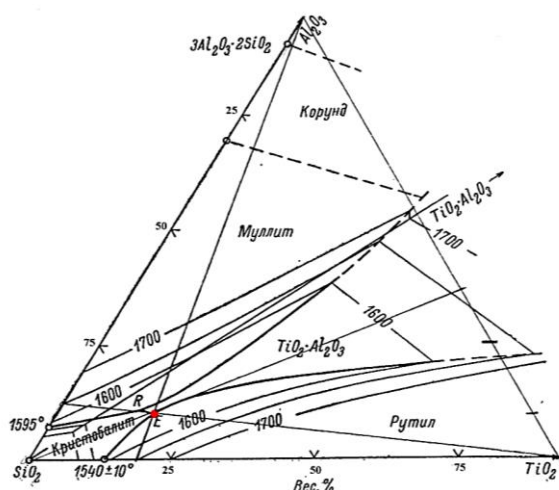
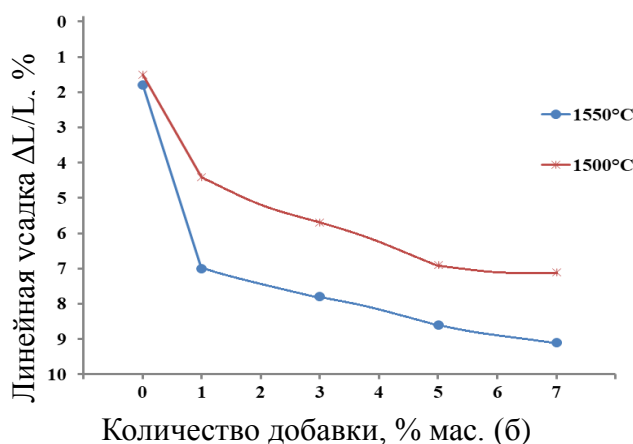
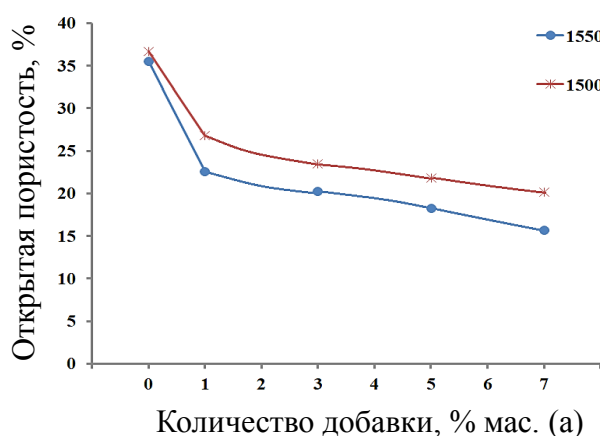


Рис 5.2.1. Диаграмма состояния в системе  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

В диаграмме точка (E) представляет тройную эвтектику, в которой находятся в равновесии кристобаллит,  $TiO_2 \cdot Al_2O_3$ , рутил, жидкость; состав:  $Al_2O_3$  - 7.5 % мас.,  $SiO_2$  - 79 % мас.,  $TiO_2$  - 13.5 % мас., температура эвтектики 1470°C.

Результаты по спеканию образцов композитов показывают, что при температурах обжига 1500 – 1550°C пористость образцов остается высокой. Минимальная пористость, которая получена при спекании при 1550°C составляет 15%. Потому больше никаких исследований с добавкой системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  не проводили.



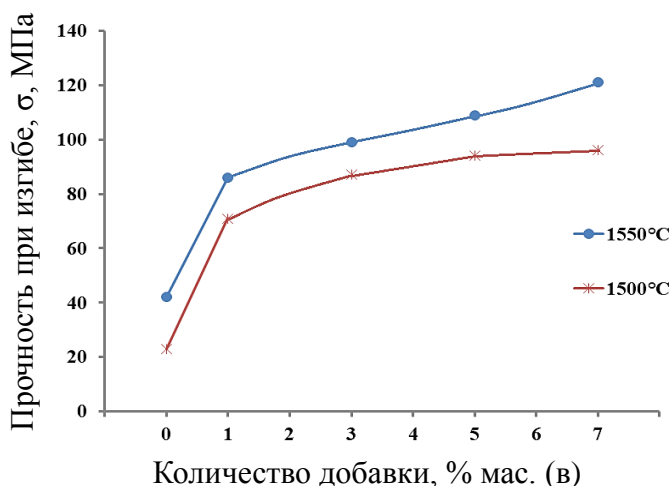


Рис 5.2.2. Изменение пористости (а), линейной усадки (б) и прочности при изгибе (в) образцов композиционной керамики в зависимости от содержания добавки и температуры обжига

## ГЛАВА 6. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННЫЙ КОРУНД - ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-MnO$

Настоящая глава посвящена изучению условий спекаемости до высокой плотности, формированию микроструктуры с повышенной прочностью композитного материала электроплавленный корунд – частично стабилизированный диоксид циркония, модифицированный эвтектической добавкой в системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ . Исходный материал электрокорунд (рис. 6.1, а) представляет собой полидисперсную смесь из частиц (монокристаллов) размером  $D = 3 - 15$  мкм. Порошок диоксида циркония, полученный методом обратного гетерофазного осаждения, имеет сферическую форму и размеры  $60 - 100$  нм (рис. 6.1, б). Порошок эвтектической добавки (рис. 6.1, в) представляет собой полидисперсную смесь из субмикронных частиц размером  $D = 0,5 - 1,5$  мкм. Порошки смешивали в различном весовом соотношении ЭПК/  $ZrO_2$ / эвтектика, исследуемые составы представлены в таблице 6.1.

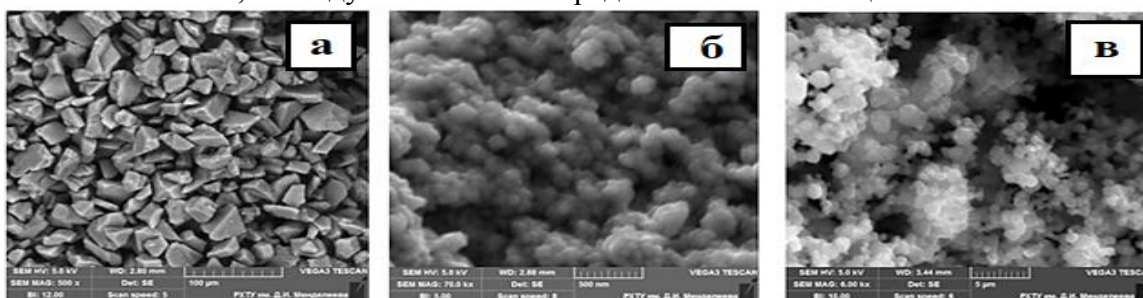


Рис. 6.1. Микроструктура РЭМ исходных порошков а) – электроплавленный корунд марки F-1000; б) –  $ZrO_2$  (3,0 моль%  $Y_2O_3$ ); в) – эвтектическая добавка  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$

Таблица 6.1

Состав	ЭПК, %	$ZrO_2$ (3,0 моль% $Y_2O_3$ ), %	Эвтектика, %
$Z_0$	98	–	2
$Z_1$	88	10	2
$Z_2$	78	20	2
$Z_3$	68	30	2
$Z_4$	75	20	5
$Z_5$	65	30	5

Результаты спекания исследуемых алюмоциркониевых композитов, модифицированных эвтектической добавкой представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Температура спекания (°C)	Состав	Плотность прессовки, (г/см <sup>3</sup> )	Плотность, (г/см <sup>3</sup> )	Пористость, (%)	Прочность при изгибе, (МПа)	Микротвердость, (ГПа)
1450	Z <sub>1</sub>	2,26	3,12	14,7	105±10	-
	Z <sub>2</sub>	2,35	3,18	12,4	106±10	-
	Z <sub>3</sub>	2,40	3,45	11,9	118±10	-
	Z <sub>4</sub>	2,50	3,74	9,2	183±10	12,8
	Z <sub>5</sub>	2,50	3,95	10,1	168±10	11,7
1500	Z <sub>1</sub>	2,30	3,49	9,6	170±10	12,9
	Z <sub>2</sub>	2,40	3,58	8,1	187±10	14,5
	Z <sub>3</sub>	2,42	3,85	3,9	196±10	18,6
	Z <sub>4</sub>	2,42	4,08	0,9	335±10	20,4
	Z <sub>5</sub>	2,46	4,07	1,6	259±10	19,8
1550	Z <sub>0</sub>	2,20	3,58	11,5	107±10	11,2
	Z <sub>1</sub>	2,22	3,68	6,5	187±10	17,5
	Z <sub>2</sub>	2,42	3,86	5,8	196±10	16,9
	Z <sub>3</sub>	2,44	4,05	1,2	224±10	21,1
	Z <sub>4</sub>	<b>2,49</b>	<b>4,22</b>	<b>0,2</b>	<b>420±10</b>	<b>21,6</b>
	Z <sub>5</sub>	2,47	4,20	0,8	373±10	21,3

При введении в матрицу электрокорунда наночастиц  $ZrO_2$  (3,0 моль%  $Y_2O_3$ ) в количестве 20 мас.% и 5% эвтектической добавки при температуре спекания 1550°C материал спекается в более плотное поликристаллическое тело (рис. 6.2, б), что наиболее высокие значения прочности. Его твердость почти в 2 раза, превосходят показатели образцов, спеченных из порошка электрокорунда с 5% эвтектической добавки. Однако дальнейшее его увеличение приводит к повышению остаточных напряжений в компактированных образцах и образованию в них трещин (рис. 6.2, в).

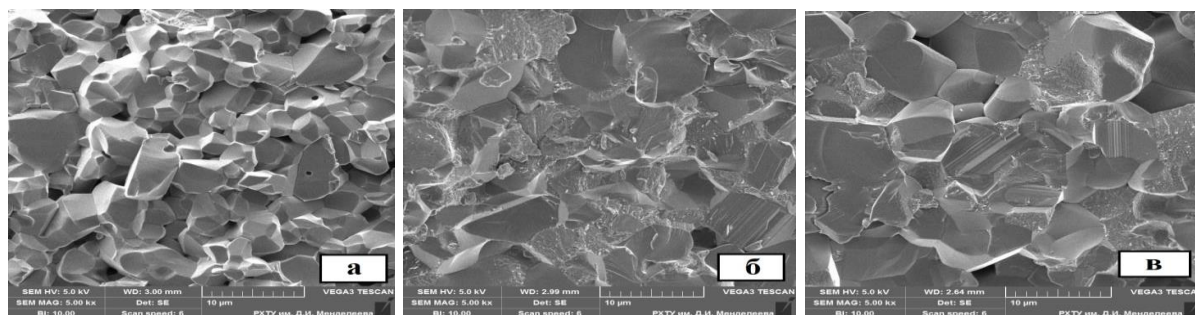


Рис. 6.2. Микроструктура РЭМ спеченных образцов,  $T_{сп.} = 1550^\circ C$ ; а) Z<sub>1</sub> – ЭПК+ 10%  $ZrO_2(3,0$  моль%  $Y_2O_3)$ + 2 % эвтектика, б) Z<sub>4</sub> – ЭПК+ 20%  $ZrO_2(3,0$  моль%  $Y_2O_3)$ + 5% эвтектика, в) Z<sub>5</sub> – ЭПК+ 30%  $ZrO_2(3,0$  моль%  $Y_2O_3)$ + 5% эвтектика

Структуры компактов из порошка электрокорунда F-1000, модифицированного эвтектической добавкой  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ , практически не отличаются (см. рис. 6.3, а и б). Зерна электрокорунда связаны между собой титансодержащими фазами в виде тонких, не более 1,5 мкм, прослоек. Пористость этих образцов несколько выше, чем у образцов из алюмоциркониевой матрицы.

Структуры образцов, спеченных из порошков электрокорундов F-1000(ЭПК) и нанодиоксид циркония (стабилизированный 3,0 моль%  $Y_2O_3$ ), модифицированный эвтектической добавкой 2 и 5 мас.%, также схожи (см. рис. 6.4, а, б). Образцы имеют однородную равнокристаллическую структуру.



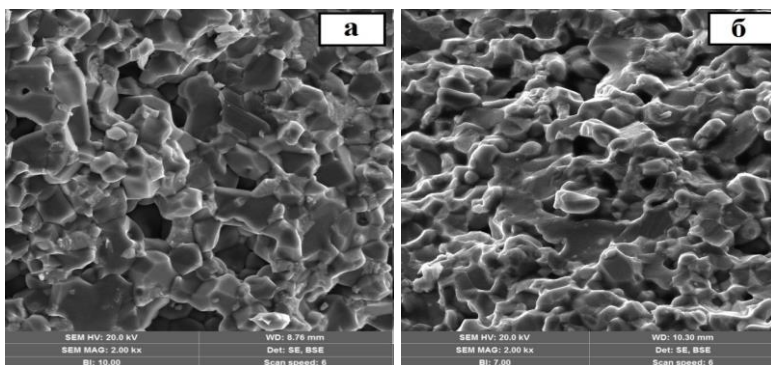


Рис. 6.3. Микроструктура РЭМ спеченных образцов  $T_{сп.}=1550^{\circ}\text{C}$  (скол);  
 а) – ЭПК+ 2% эвтектической добавки;  
 б) – ЭПК+ 5% эвтектической добавки

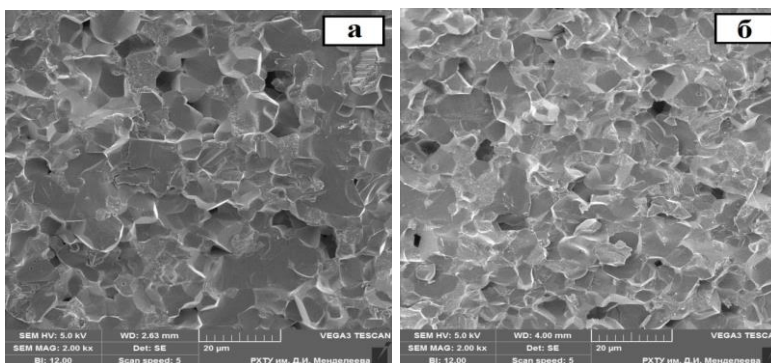


Рис. 6.4. Микроструктура РЭМ спеченных образцов,  $T_{сп.} = 1550^{\circ}\text{C}$  (скол);  
 а) – ЭПК+ 20%  $\text{ZrO}_2$  (3,0 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) + 2% эвтектической добавки;  
 б) – ЭПК+ 20%  $\text{ZrO}_2$  (3,0 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) + 5% эвтектической добавки

Анализ микроструктуры полученных образцов позволяет сделать вывод, что наночастицы диоксида циркония, плакированные соединениями титана, в процессе сжатия при температуре  $1550^{\circ}\text{C}$  более подвижны относительно друг друга, чем зерна электрокорунда. Это позволяет достичь более плотной их укладки в материале. Высокая активность  $\text{ZrO}_2$  (3,0 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) по отношению к корунду позволяет связать зерна электрокорунда за счет образования между ними промежуточных слоев по типу «композит в композите» (рис. 6.5) [1, 8].

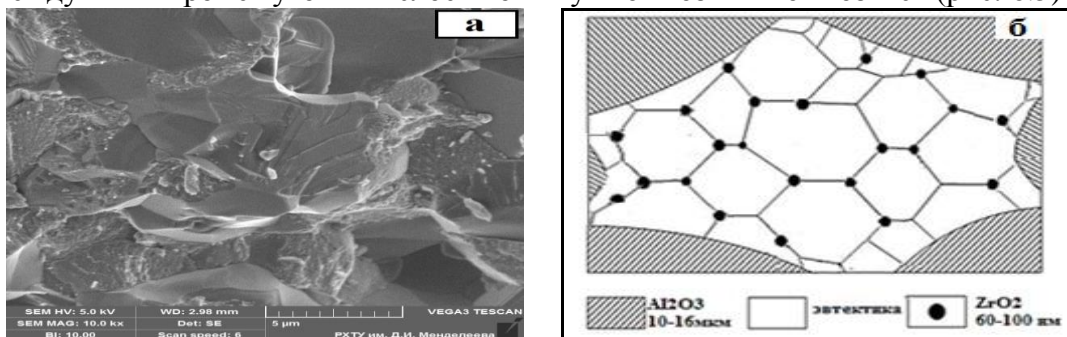


Рис. 6.5 а) – Микроструктура РЭМ спеченного образца ЭПК+ 20%  $\text{ZrO}_2$  (3,0 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) + 5% эвтектической добавки; б) – схематическое изображение структуры материала типа «композит в композите»

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

На основе анализа результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Плотная композиционная керамика получена при использовании в качестве исходного материала электроплавленного корунда с добавками субмикронных порошков эвтектических составов оксидных систем, содержащих оксид –  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .
2. Характер изменения усадки и пористости при обжиге в зависимости от температуры определяется температурой образования эвтектического расплава. Минимальная пористость композиционной керамики достигается при 7 % мас. или 15 % мас. добавки при температуре обжига  $1550^{\circ}\text{C}$  и составляет 0,2 – 0,5 % при плотности  $3,87 - 3,89 \text{ г/см}^3$ .
3. Спекание образцов композитов осуществляется по жидко-фазному механизму. Образующийся при обжиге эвтектический расплав смачивает поверхность зерен электроко-

рунда и за счет сил поверхностного натяжения расплава стягивает их до максимально плотной упаковки. Пористость между частицами электрокорунда заполняется кристаллизующимися из распла фазами.

4. Микроструктура получаемых композиционных материалов имеет ламеллярное строение – вокруг зерен электроплавленного корунда локализованы субмикронные равноосные включения закристаллизованных фаз, образующие непрерывный каркас из кристаллизующихся соединений. Композит электрокорунд – наночастицы частично стабилизированного диоксида циркония, модифицированный эвтектической добавкой, имеет однородную равнокристаллическую структуру, образуя промежуточные слои между зернами ЭПК по типу “ композит в композите”.

5. Прочность при изгибе образцов композитов зависит от вида кристаллизующихся из расплава фаз и их взаимодействия с поверхностью зерен ЭПК. Величина прочности составляет 200 – 300 МПа. Введение в состав композита дополнительно с добавкой в системе  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$  частично стабилизированного диоксида циркония позволяет получить прочность до 400 – 420 МПа.

6. Полученные композиционные керамические материалы могут быть использованы как износостойкие изделия, например, в качестве торцевых уплотнений, напряженных колец для вытягивания проволоки до заданного размера, в электронике в качестве изоляторов в металлокерамических узлах, элементов бронезащиты.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Аунг Чжо Мо, Лукин Е. С., Попова Н. А. Структурно-механические свойства композиционного материала электроплавленный корунд - диоксид циркония модифицированный эвтектической добавкой в системе  $Al_2O_3-MnO-TiO_2$  // Новые огнеупоры. 2020. №4. С. 46 – 50 (Scopus).
2. Аунг Чжо Мо, Лукин Е.С., Попова Н.А. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой в системе:  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$  // Успехи в химии и химической технологии, Том XXXI. – 2017. – №3. С. 10 – 12.
3. Aung Kyaw Moe, Lukin Evgeny Stepanovich, Popova Nelya Alexandrovna. Sintering of composite ceramic based on corundum with additive in the  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$  system // ICCMC 2018: 20th International Conference on Ceramic Materials and Components. Rome, Italy, July 2018. Conference Code: 18IT07ICCMC.
4. Аунг Чжо Мо, Лукин Е. С., Попова Н. А. Влияние содержания добавки в системе  $Al_2O_3-MgO-MnO$  и температуры на спекание композиционной керамики на основе корунда // Новые огнеупоры. 2018. №7. С. 20 – 23 (Scopus).
5. Аунг Чжо Мо, Лукин Е.С., Попова Н.А., Кхин Маунг Сое. Керамика на основе оксида алюминия с добавкой  $Al_2O_3-MgO-MnO$  // «Современные технологии композиционных материалов»: материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (Уфа, 21 – 22 февраля 2018 г.). Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 20 – 23.
6. Аунг Чжо Мо, Лукин Е. С., Попова Н. А. Влияние содержания добавки эвтектического состава на уплотнение и свойства композиционной керамики на основе электроплавленного корунда // Конструкции из композиционных материалов. 2020. №2. С. 28 – 32.
7. Кхин Маунг Сое, Лукин Е.С., Попова Н.А., Аунг Чжо Мо. Получение композиционной керамики из карбида кремния с эвтектическими добавками в системе  $Al_2O_3 - MnO - SiO_2$  // «Современные технологии композиционных материалов»: материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (Уфа, 21 – 22 февраля 2018 г.). Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 183 – 185.
8. Аунг Чжо Мо, Лукин Е. С., Попова Н. А., Кхин Маунг Сое. Физико-механические свойства корундовой композиционной керамики с добавкой  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3-MnO-TiO_2$  // Успехи в химии и химической технологии, Том XXXII. – 2018. – № 2. С. 28 – 30.

Заказ № \_\_\_\_\_ Объем \_\_\_\_\_ п.л. Тираж 100 экз.  
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

