

**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 электроплавленного корунда с эвтектическими добавками в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Лукин Евгений Степанович
доктор технических наук, профессор

Москва – 2020 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Общее введение корундовой керамики и их применение	11
1.2. Некоторые кристаллические структуры оксида алюминия.....	16
1.3. Свойств корундовой керамики	20
1.4. Спекание корундовой керамики в твердой фазе.....	24
1.5. Влияние добавок на спекание и свойства корундовой керамики	27
1.6. Способ повышения механической прочности корундовой керамики.....	33
1.7. Современные виды корундовой керамики	36
1.8. Выводы по обзору литературы	42
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44
2.1. Исходные материалы	44
2.3. Методы исследований	49
2.3.1. Определение линейной усадки	49
2.3.2. Определение керамических свойств	49
2.3.3. Определение механической прочности.....	50
2.3.4. Определение микротвёрдости	50
2.3.5. Сканирующая электронная микроскопия.....	50
2.3.6. Рентгенофазовый анализ (РФА)	51
2.3.7. Дифференциально – термический метод анализа (ДТА)	51
ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 - TiO_2 - MnO	52

Раздел 3.1. Получение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с размером зерен 10 мкм (F – 1000) с добавкой эвтектического состава в оксидной системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO$	52
Раздел 3.2. Получение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с размером зерен 20 мкм (F – 600) с добавкой эвтектического состава в оксидной системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO$	60
ГЛАВА 4. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-MgO-MnO$	64
ГЛАВА 5. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ В СИСТЕМАХ $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	73
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.....	73
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.....	84
ГЛАВА 6. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННЫЙ КОРУНД - ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-MnO$	89
ГЛАВА 7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПОЛУЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	98
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы характеризуются разнообразными свойствами и очень широко применяются в технике.

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.

Корундовую керамику без добавок практически не применяют, так как свойства такой керамики находятся на среднем уровне. Керамику, которую широко применяют в разных областях техники, всегда содержит добавки, которые влияют на величину температуры спекания, формирование фазового состава, микроструктуры и всех эксплуатационных свойств.

На основе оксида алюминия разработаны много видов керамики, различающиеся по составу добавок, свойствам и областям применения.

Наиболее широко в настоящее время применяют следующие виды корундовой керамики: ВК-94-1, ВК-100-1, ВК-100-2, микролит, поликор, корал-2, сикор, кортим, ВПК-100, кадор, лукалокс и др [1, 2].

Для изготовления плотной корундовой керамики используют в основном глинозёмы Г-0, Г-00, ГК-1, гидроксид алюминия. Для формования изделий применяют все разнообразные методы: водное литье в гипсовые формы, полусухое прессование, в том числе гидростатическое, горячее литье из парафинированного шликера, пленочное литье и др.

Обжиг изделий проводят в высоко-температурных печах в воздушной среде, в газовых печах, вакуумных печах или среде водорода. Температура обжига зависит в основном из вида добавок и дисперсности используемой шихты [3].

Практически во все корундовые материалы вводят добавку в виде оксида магния, который при количестве до 0,3% MgO образует с Al_2O_3 твёрдый раствор и способствует формированию микроструктуры с изометричными кри-

сталлами. При использовании исходного глинозёма высокой чистоты и дисперсности с добавкой 0,1 – 0,2 % MgO получены беспористые материалы Лукалокс, Поликор, Кадор, которые применяются для изготовления корпусов высокоинтенсивных источников света, подложек для интегральных схем, оснований резисторов. Благодаря высоким электроизоляционным свойствам подобные материалы применяются в качестве изоляторов, в том числе при высоких температурах, для металло-керамических узлов, электроизоляторов в приборах атомных станций.

Получение корундовой керамики с высокой твёрдостью, прочностью и трещиностойкостью позволяет использовать её в качестве элементов бронезащиты [4].

Для получения прочной и особопрочной керамики на основе оксида алюминия применяют составы с частично стабилизированным диоксидом циркония, который вводится в виде отдельного компонента или в составе эвтектики в системе $Al_2O_3 - ZrO_2$. Такие материалы изготовлены с применением нанодисперсных порошков и имеют беспористую мелкокристаллическую (менее 1 мкм), микроструктуру с прочностью при изгибе в зависимости от метода изготовления в пределах 1000 – 2500 МПа [6].

В последние годы для изготовления корундовой керамики с пониженной температурой спекания применяют в качестве добавок высокодисперсные порошки эвтектических составов оксидных систем. Такие добавки имеют различную температуру образования расплава, температура спекания образцов керамики обычно составляет 1350 – 1550°C, керамики получают плотной с достаточно высокими физико-механическими свойствами [7].

Кроме различных видов глинозёма в качестве исходного материала для изготовления изделий из оксида алюминия широко используют электроплавленный корунд. ЭПК выпускают в виде зерен различного размера от 2–3 мкм до 2–3 мм и применяют, в основном, для изготовления шлифовального инструмента и огнеупоров широкого применения.

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 [8].

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 [9].

Кроме этого технология плотной корундовой керамики на основе электрокорунда отличается простотой. Нет необходимости использовать достаточно сложную технологии 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.

Основная задача таких исследований – выбор оксидных систем эвтектического состава, обеспечивающих спекание заготовок до плотного состояния, и их упрочнение кристаллизующимися фазами до высоких значений прочности.

При использовании при получении порошков эвтектических добавок в качестве исходных материалов простые и доступные соединения технология их изготовления также оказывается довольно простой.

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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, а также $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

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°C .
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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ в со-

ставе 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/см³ достигается при 7% мас. или 15% мас. добавки при температуре обжига 1550°C.
2. Спекание образцов в композитов осуществляется для всех составов по жидко-фазному 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 Al₂O₃-TiO₂-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 .

4. Микроструктура получаемых композиционных материалов имеет ламинарное 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 зёрнами 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 $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ 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 $1550^{\circ}C$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.
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 молодёжная 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общее введение корундовой керамики и их применение

Многие новые типы керамики на основе оксида алюминия были разработаны в последние годы. Высокопрочная плотная корундовая керамика широко применяется в самых разных областях техники [10]:

1. Режущий инструмент для обработки металла
2. Керамические нитенаправители
3. Изолятор в свечах зажигания
4. Керамический подшипник
5. Керамические тигли
6. Огнеупорные детали в ТЭПах
7. Электроизоляционные детали
8. Электроизоляционные трубки и термопары
9. Керамические насадки для пескоструйной обработки
10. Керамические роторы
11. Керамика для электроники
12. Биокерамика
13. Прозрачная керамика

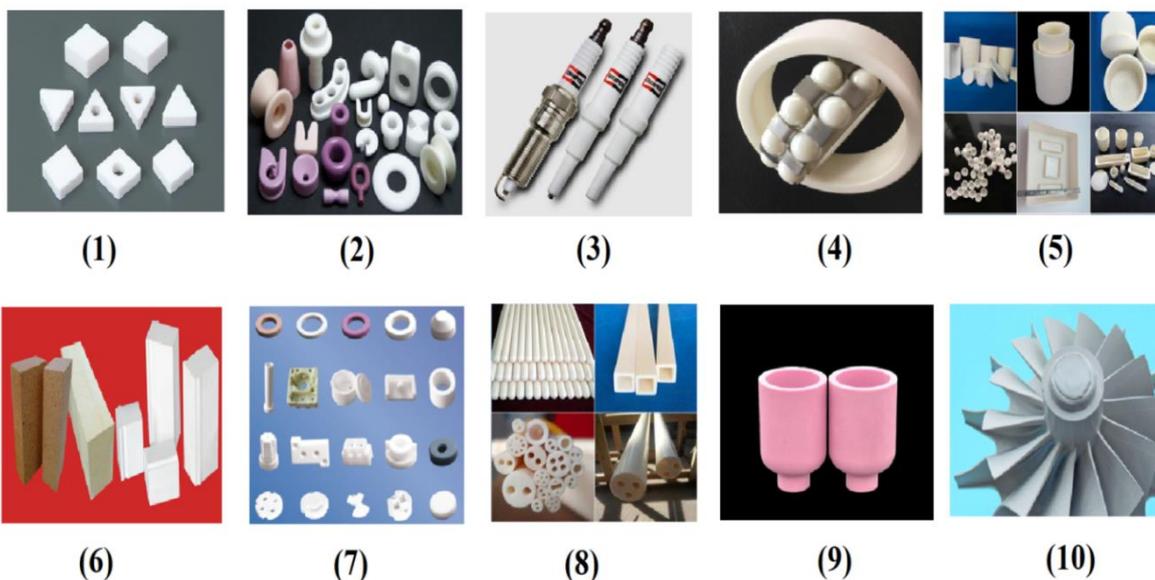


Рис. 1.1. Различные керамические конструкционные изделия на основе корунда

Корундовая керамика широко используется в качестве режущего инструмента. В процессе резки выделяется большое количество тепла и материалы нагреваются до высоких температур. В этом случае материалы должны сохранять оптимальные прочностные свойства. Другой важной проблемой при резке является химическое взаимодействие между режущим инструментом и обрабатываемым металлом. Высокие прочностные свойства и химическая стойкость корундовой керамики позволяют использовать её как режущий инструмент.

Широко используемые материалы из корунда для режущих инструментов является “Микролит (ЦМ-332)”. В 1958 году, на кафедре стекло МХТИ имени Д. И. Менделеева удалось синтезировать сверхпрочный корундовый материал Микролит (ЦМ-332) в качестве первых вариантов минералокерамических резцов. Микролит получается при температуре спекания 1780°C смеси тонкомолотого технического глинозема с содержанием 0,5-1,0% мас оксида магния. Он имеет тонкую микроструктуру с размером кристаллических зерен в среднем 1-3 мкм, плотность до $3,96 \text{ г/см}^3$, твердость 92-93 НРА (шкала Роквелла) и термостойкость может достигать до 1200°C . Из-за высоких эксплуатационных свойств микролита, его режущая способность выше, чем быстрорежущих сталей и твердых сплавов [11].

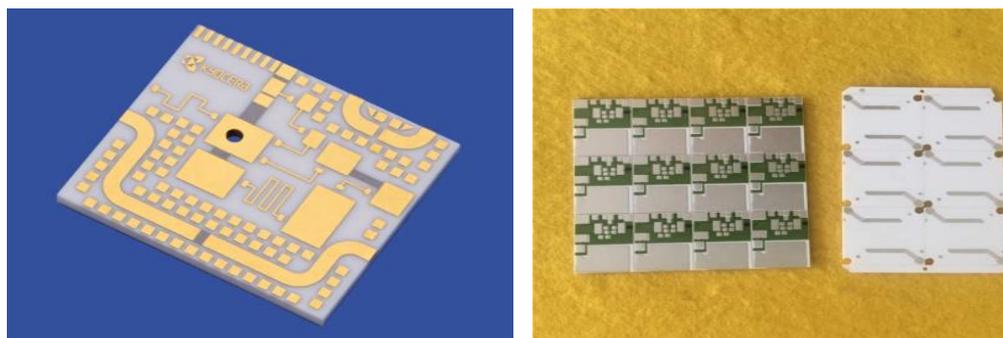


Рис. 1.2. Керамические подложки для электрических интегральных схем

Корундовые керамические материалы с содержанием 0,05-0,5% мас. MgO созданы в виде ВК-98, ВК-99, ВК-100-1, ВК-100-2. Эти типы материалов обладают высокой прочностью и термостойкостью, диэлектрическими свойствами и могут быть использованы в качестве изоляторов. Широко используются изде-

лия из этого корунда в качестве керамических подложке для электрических интегральных схем, подогревателей электровакуумных ламп, керамических изоляторов для термопар и др. [3].

Высокая огнеупорность и химическая стойкость корундовой керамики послужили основой для широкого изготовления тиглей из корунда с содержанием 1% мас. TiO_2 . Кроме высокой термостойкости, температура спекания таких материалов снижается до $1550^\circ C$. Тигли для плавки металлов в вакуумных и индукционных печах выдерживают температуры выше $1600^\circ C$. Корундовые тигли в ряде случаев могут использоваться вместо платиновых при плавке металлов высокой чистоты, для нагревания металлов и сплавов в высоком вакууме, чистой газовой среде [8].

Одно из важных применений корунда – прозрачная конструкционная керамика. В США одно из прозрачных керамических изделий на основе корунда называют “Лукалокс (Lucalox)”. Такие материалы характеризуются плотностью до $3,98 \text{ г/см}^3$ и нулевой пористостью. Лукалокс используется в натриевой газоразрядной лампе, потому что натриевая дуга в этой лампе имеет высокой степень излучения, высокую химическую активность и высокую температуру. Корунд может служить при эти условиях, так как имеет высокую химическую стойкость и подходит для этого применения. В России тоже разработана прозрачная керамика из корунда, которая называется “Поликор”. Поликор изготовлен из корунда ($99,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) с добавкой $0,1-0,2\%$ мас. MgO , и его плотность составляет $3,98 \text{ г/см}^3$, а предел прочности изгибе до 280 МПа [2,12].

Таблица 1.1

Свойства материалов на основе оксида алюминия [1, 7-14]

Материал	ρ , г/см ³	$P_{ист}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	$F_{уд}^*$, МПа	$E^{**} \cdot 10^{-5}$, МПа	ТКЛР $\cdot 10^6$, К ⁻¹	λ , Вт/м·К	ϵ , при f = 1 МГц	E про- боя, кВ/мм	$tg\delta \cdot 10^4$, при 20 °C	$\rho_{об.}$, Ом·см, при:	
											100 °C	400 °C
Миналунд	3,66	4,6	400	0,43	2,04	7,9	27,8	9,5	53	2,0	10^{15}	10^{11}
22Х	3,66	5,7	430	0,68	2,36	8,2	29,0	9,0	53	3,0	10^{12}	10^9
ВК-94-1	3,78	2,0	460	0,79	2,04	7,8	37,0	9,3	50	5,0	10^{14}	10^8
ЦМ-332	3,90	2,0	460	0,50	3,90	7,9	28,0	–	48	–	10^{14}	10^{10}
795	3,63	5,6	450	0,41	2,22	8,4	29,0	9,5	34	1,0	10^{15}	10^{12}
ВК-100-1	3,97	–	280	–	–	7,0	30,0	10,5	–	1,0	10^{15}	10^{13}
Корал-2	4,00	до 0,5	400	0,50	–	8,1	35,0	9,4	–	1,0	$10^9(1000\text{ °C})$	
Сикор	3,98	0,1	450	0,50	–	–	–	–	15 (1000°C)	–	$10^9(1000\text{ °C})$	
Лукалокс	3,98	0,0	350	–	3,90	8,6	30,0	9,9	–	0,3	$10^{12}(1000\text{ °C})$	
ВК-94-2	3,66	–	340	–	–	5,3	20,0	9,1	34	2,1	10^{13}	10^{11}
ВК-100-2	3,67	–	420	–	–	5,5	18,5	9,3	39	1,7	10^{12}	10^{10}
МХ-1	3,67	–	370	–	–	4,9	–	8,8	41	5,0	10^{14}	10^{12}

Таблица 1.2

Состав некоторых материалов на основе оксида алюминия [9-13]

Материал	Химический состав, % мас.									Фазовый состав, об. %	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	крист. фаза	стеклов. фаза
Миналунд	93,96	3,93	0,03	–	–	–	–	–	0,04	87÷91	13÷19
22Х	95,50	2,21	0,08	0,47	2,15	2,07	–	–	0,05	86÷87	13÷14
ВК-94-1	94,50	2,50	0,03	0,48	1,96	–	–	–	0,20	88÷89	11÷12
ЦМ-332	99,50	–	0,03	–	–	–	0,50	–	следы	~99	~1
795	97,07	0,92	0,08	–	–	0,90	–	0,12	0,09	91÷92	8÷9

В последние годы, на кафедре (ХТКиО) РХТУ имени Д. И. Менделеева создана новая корундовая керамика “Корал – 2” из оксида алюминия с добавкой ZrO_2 . Керамика “Корал – 2” был получены с высокой плотностью, мелкокристаллической структурой с средним размером кристаллов около 4 – 6 мкм и прочностью до 400 МПа. Корал – 2 может широко использоваться для нитеводителей, прокладок для водопроводных кранов, шариков различного назначения, инструмента для резки бумага, тканей, обработки древесины, фильер, высокотемпературных изоляторов, биокерамики, подложек для микросхем, основания резисторов, часовых камней и др. [1].

Керамика на основе корунда с определенным составом может быть успешно использована в условиях радиоактивного излучения и плазмы щелочных металлов. Такой керамики является "Сикор" с добавками 0,25 % мас. MgO , Sc_2O_3 и имеет предел прочности при изгибе до 750 МПа [4].

Таким образом, корундовая керамика среди всех оксидных материалов наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности высоких физико-технических свойств. Природы, характеристики и свойства корунда представлены в следующих разделах.

1.2. Некоторые кристаллические структуры оксида алюминия

Чистый оксид алюминия встречается в двух модификациях – структурах α и γ . Основным конечным продуктом оксида алюминия является корунд (α - Al_2O_3), который является единственной равновесной устойчивой модификацией структуры оксида алюминия. Иногда красно-розовый корунд в природе называют рубином, а бесцветный – сапфиром. Рубины можно найти в нескольких странах. В Азии наиболее известные месторождения рубина находятся в Мьянме, Таиланде и Шри-Ланке [15, 16].

Для определения геометрической координации оксида алюминия (α - Al_2O_3), размеры или ионные радиусы катионов и анионов являются главным важным фактором. Если соотношение катионных и анионных радиусов между 0,155 и 0,225, координация составляет 3. Если соотношение между 0,225 и 0,414

координацией является 4, между 0,414 и 0,732 координацией является 6, и больше 0,732 координации составляет 8 соответственно.

В оксиде алюминия, соотношение ионов Al и O ($67,5\text{Al}^{3+}/126\text{O}^{2-}$) составляет около 0,53. Следовательно, катион Al^{3+} можно рассматривать как находящийся в центре октаэдра, окруженного шестью анионами O^{2-} . Таким образом, в структуре корунда, каждый атом алюминия оказывается окруженным шестью атомами кислорода, которые образуют алюмооксидный октаэдр (рис 1.3). Анализируя полученную структуру, можно выделить в ней группировки Al_2O_3 , в которых атомы кислорода связаны непосредственно друг с другом и атомами алюминия. Следовательно, основным структурным мотивом в оксиде алюминия служат алюмооксидные октаэдры [15, 17, 18].

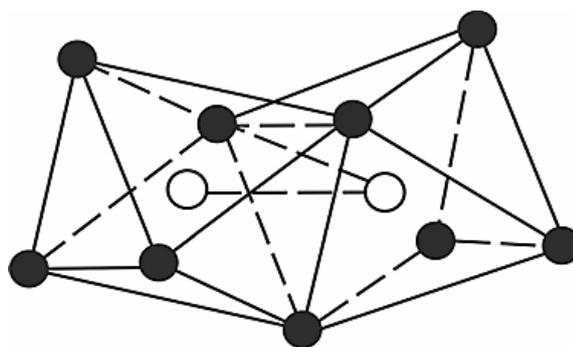


Рис. 1.3. Элементная структура корунда [15].

Из-за ионно-ковалентного характера, октаэдры соединены друг с другом и получается общую кристаллическую структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кристаллическая структура корунда представляет ромбоэдрическую решетку по Браве, но она близко приближается к гексагональной структуре (рис. 1.4). Параметры решетки для гексагональной структуры корунда: $a = 4,7587 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$ и плоский угол $\alpha = 55^\circ 17'$ [19, 20, 21].

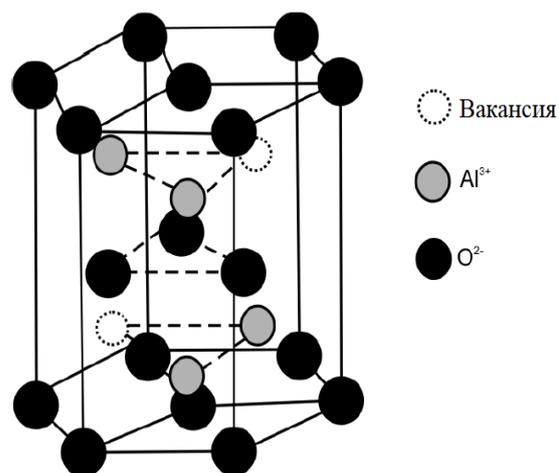


Рис. 1.4. Кристаллическая структура корунда (α -Al₂O₃)

Второй модификацией структуры оксида алюминия является γ -Al₂O₃ (технический глинозем). Модификация γ -Al₂O₃ представляет собой нестабильную структуру и преобразуется в α -Al₂O₃ при температуре выше 1200°C [22].

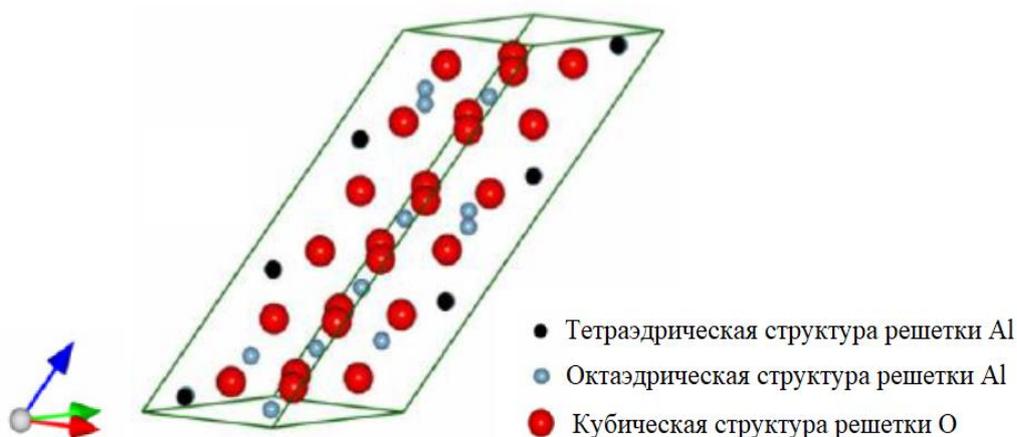


Рис. 1.5. Структура γ -Al₂O₃ (технический глинозём)

В этой модификации, Структура решетки ионов алюминия имеет два различных типа. Во-первых, ионы алюминия заполняют в октаэдрические междуузлия, а во-вторых, в тетраэдрические междуузлия. Согласно кубическому расположению ионов кислорода, общая кристаллическая структура γ -Al₂O₃ является кубической структурой (рис. 1.5). В форме γ -Al₂O₃ сохраняется до 20%

структурно связанная вода. В зависимости от предыстории плотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в пределах от 3,47 до 3,66 г/см³ [23-25].

Третья модификации окиси алюминия является $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, который представляет собой условное обозначение группы алюминатов, характеризующийся очень высоким содержанием оксида алюминия. Химический состав этих соединений в общем виде может быть представлен формулами $\text{MeO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{MeO} = \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}$ и др., а $\text{Me}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$ и др. Алюминаты характеризуются одинаковым типом кристаллической решетки и способностью обменивать одновалентные и двухвалентные катионы. При нагревании до 1600–1700°C β -глинозем разлагается на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с выделением соответствующего окисла в газообразном состоянии [13]. Другие модификации оксида алюминия включают δ -, η -, θ -, κ -, ρ -, χ - формы оксид алюминия [15].

Таблица 1. 3

Кристаллические структуры для переходного оксида алюминия [15, 26, 27]

Фазы оксидов алюминия	Кристаллические структуры
Chi - χ	Гексагональная структура
Эта - η	Кубическая структура
Каппа - κ	Орторомбическая структура
Гамма - γ	Кубическая структура
Дельта - δ	Орторомбическая структура
Тета - θ	Моноклинная структура
Альфа - α	Гексагональная структура

Оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является исходным сырьем в технологии корундовой керамики и получается при термической обработке 500-900°C из гидроаргиллита $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или бёмита $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$. Переход формы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд)

протекает весьма медленно в кинетической области при 800-1000°C и полностью завершается при 1200-1300°C. Точные значения температуры и времени выдержки при этой температуре для полного $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода зависят от предыстории γ -формы, наличия примесей и других факторов. Необходимость контроля перехода вызвана увеличением плотности на 14-18% и снижением удельной поверхности порошка [15].

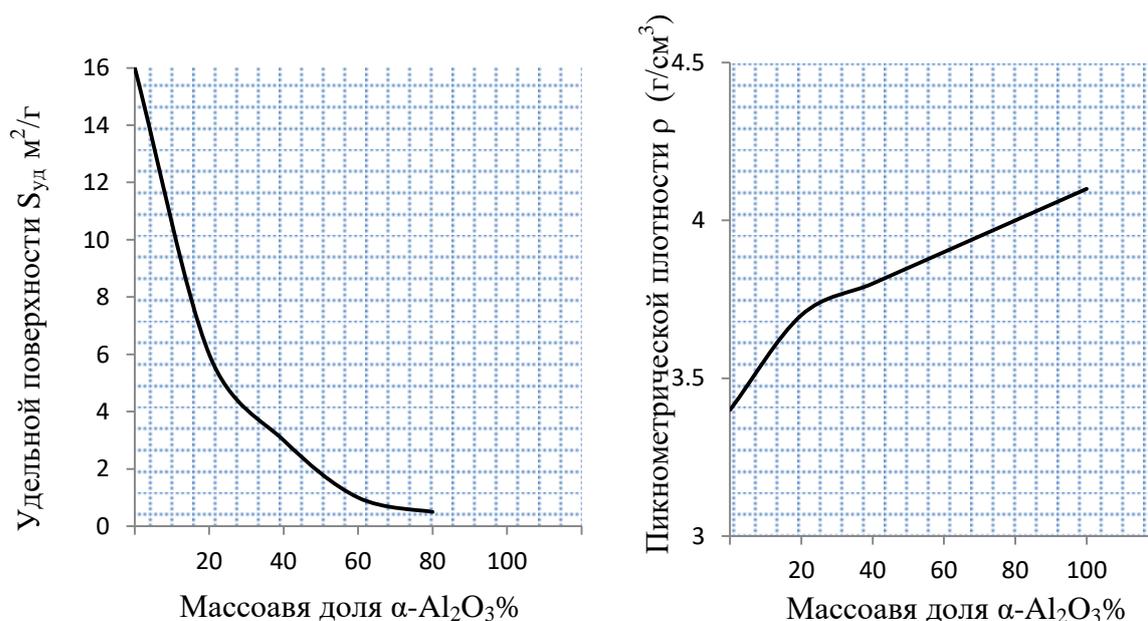


Рис. 1.6. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ (а) и пикнометрической плотности ρ (б) порошка оксида алюминия от содержания в нем α -Al₂O₃

1.3. Свойств корундовой керамики

Корундовая керамика среди всех оксидных материалов наиболее широко используется во многих областях техники благодаря сочетанию высоких физических и технических свойств. В зависимости от применений, многие керамические материалы в основном определяются по их физическим, механическим и термическим свойствам, а иногда также учитывают химические, электрические, магнитные и оптические свойства. Ниже приведены сведения о свойствах корундовой керамики [28].

Плотность

Плотность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 3,98 – 4,01 г/см³. Плотность корундовой керамики с различными добавками составляет 3,80 – 3,98 г/см³ [29].

Микроструктура

Микроструктура керамики является определяющим фактором от которого зависит все свойства керамики. Микроструктура керамики из чистого оксида алюминия представлена в основном кристаллами с размерами в длину 20 – 200 мкм в зависимости от температуры обжига.

Введение добавки MgO обеспечивает формирование изометричных кристаллов разного размера. Добавки, введение в корундовую керамику, позволяют регулировать характер кристаллизации и размеры кристаллов [4, 30].

Механическая прочность

Механическая прочность корундовой керамики зависит от характера микроструктуры и вида вводимых добавок. Керамика без добавок имеет прочность при изгибе на уровне 150 МПа. Введение добавки MgO позволяет достичь прочности до 450 МПа. Наибольшее упрочнение достигается при введении частично стабилизированного диоксида циркония до 1000 МПа [14, 31, 32].

Твёрдость

Микротвёрдость кристаллов корунда, определяемая по методу Виккерса составляет 20 ГПа. Твёрдость по Роквеллу HRC составляет 90 – 95 в зависимости от состава и размера кристаллов [22, 29].

Коэффициент термического расширения

Коэффициент термического расширения является важным свойством керамических материалов, который во многом определяет такое свойство как термостойкость. Корундовая керамика относится к материалам со средним коэффициентом термического расширения значения, которого в зависимости от температура приведен в таблице [28, 29, 32].

Коэффициент термического расширения корундовой керамики по данным [28, 29, 32]

T, °C	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	8,5	8,9	9,2	9,5	9,8	10,0

Теплопроводность

Теплопроводность плотной корундовой керамики в зависимости от свойства лежит в пределах 15 – 35 Вт/м·к. Наибольшую теплопроводность имеет корундовые материалы – поликор, корал, лукалокс, которая составляет более 30 Вт/м·к. Теплопроводность монокристалла сапфира составляет 41 Вт/м·к [29, 33, 34].

Термостойкость

Термическая стойкость корундовой керамики оценивается как сравнительно невысокая. Керамика с крупной кристаллизацией более термостойкая, чем с мелкой.

Пористость снижает термостойкость, в основном за счет снижения прочности некоторые добавки способствуют повышению термостойкости корундовой керамики – TiO_2 , ZrO_2 и небольшие количества MgO [9, 13].

Электрофизическая свойства

К электрофизическим свойствам относятся удельное объёмное сопротивление, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Значения удельного объёмного сопротивления корундовой керамики высокой плотности и чистоты при комнатной температуре составляет 10^{14} – 10^{15} Ом·см, при 1000°C – 10^7 Ом·см, при 1500°C – 10^5 Ом·см.

Тангенс угла диэлектрических потерь для высококачественной керамики составляет $1 \cdot 10^{-4}$. В зависимости от состава эта величина колеблется в пределах $(2-3) \cdot 10^{-4}$.

Величина диэлектрической проницаемости корундовой керамики составляет 9,5–10. Благодаря хорошим электрофизическим свойствам корундовая керамика является одним из лучших электроизоляционных керамических материалов [35-38].

Корундовая керамика среди всех оксидных материалов наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности высоких физико-технических свойств. Значения физико-механических и термических свойств корундовой керамики ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) представляются на таблице 1.5.

Таблица 1.5

Физико-механические и термические свойства корунда [29-38]

Характеристика	Измеренные значения
Средняя плотность (г/см^3)	3,95 – 4,10
Температура плавления ($^{\circ}\text{C}$)	2050
Микротвердость по Виккерсу (HV), (Гпа)	До 20
Модуль Юнга (E), (Гпа)	374 (20°C) 315 (1000°C) 147 (1500°C)
Прочность при изгибе (σ), (Мпа)	до 400 (20°C) 50 (1500°C)
Трещиностойкость (K_{IC}), ($\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$)	4 – 6
Коэффициент теплопроводности от 25°C до 1000°C (λ), ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)	30 – 29 (100°C) 12 (500°C) 9 (1000°C)
Термический коэффициент линейного расширения от 20°C до 1000°C (α), ($10^{-6} \cdot \text{К}^{-1}$)	8,5

Диэлектрическая проницаемости, ($\text{Hz} \cdot 10^6$)	9,5 – 10
Тангенс угла диэлектрических потерь, (10^{-4})	1 – 2

1.4. Спекание корундовой керамики в твердой фазе

Спекание является наиболее важным этапом в керамической технологии. При спекании керамики могут происходить различные физико-химические процессы: термическое разложение сырья, химические реакции между компонентами или с газообразной средой, полиморфные превращения, образование новых фаз в результате химических реакций и др. Эти процессы могут сопровождаться изменением массы, объема, плотности и пористости [39].

Основным механизмом спекания является диффузия. Диффузия стимулируется тепловой энергией и движущими силами. Диффузия, которая происходит в твердом состоянии при высоких температурах обеспечивает твердофазовое спекание.

Твердофазное спекание оксидов рассмотрено, в основном, исходя из модельных представлений, изложенных в монографии Я.Е. Гегузина, который всю сложную последовательность процессов условно разделяет на три стадии:

- На начальной стадии происходит взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и иногда-сближением их центров; контакты здесь малы и поры являются непрерывной фазой.
- На второй стадии образец представляет собой сплошное пористое тело и практически непрерывны как поровая, так твердая фаза; границы между частицами расположены вне связи с их начальным расположением.
- На третьей стадии непрерывная твердая фаза и уплотнение тела происходит за счет уменьшения числа и общего объема изолиро-

ванных пор. Эти разграничения, однако, чисто условны и стадии четко разделить невозможно [40, 41].

Спекание корунда зависит от температуры, скорости нагрева и времени выдержки при обжиге, дисперсности исходного порошки, кристаллохимического состояния, исходной плотности прессовок, наличия примесей и т. д [42].

Температура спекания корунда (Al_2O_3 99 – 99,5%) без добавок обычно составляет 1700 – 1750°C. При этой температуре средняя плотность спеченного корунда достигает 3,75 – 3,85 г/см³. Прочность такой керамики при изгибе составляет 120 – 150 МПа, а размер зерна – 30 – 40 мкм. Повышение температуры до 1800 – 1850°C и длительные выдержки практически не приводят к увеличению плотности [22, 29].

Высокая температура спекания способствует рекристаллизации, образованию внутренней пористости и уменьшению прочности. Невозможность достижения беспористой структуры у чистого корунда при высокой температуре спекания и длительных выдержках обусловлено близкими значениями энергии активации спекания и роста кристаллов, что приводит к интенсивной рекристаллизации в присутствии значительной пористости, которая захватывается растущими кристаллами.

Снижение температуры спекания корунда может быть достигнуто за счет увеличения дисперсности частиц исходного порошка, увеличения дефектности его кристаллической решетки, а также при введении добавки [43, 44].

Дисперсность корунда оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но в целом на способность корунда к спеканию. С увеличением дисперсности общая поверхностная энергия, площадь контакта между зернами увеличивается, а структура становится дефектной. На рисунке 1.7, представлены данные по спеканию порошков различной дисперсности [45, 46].

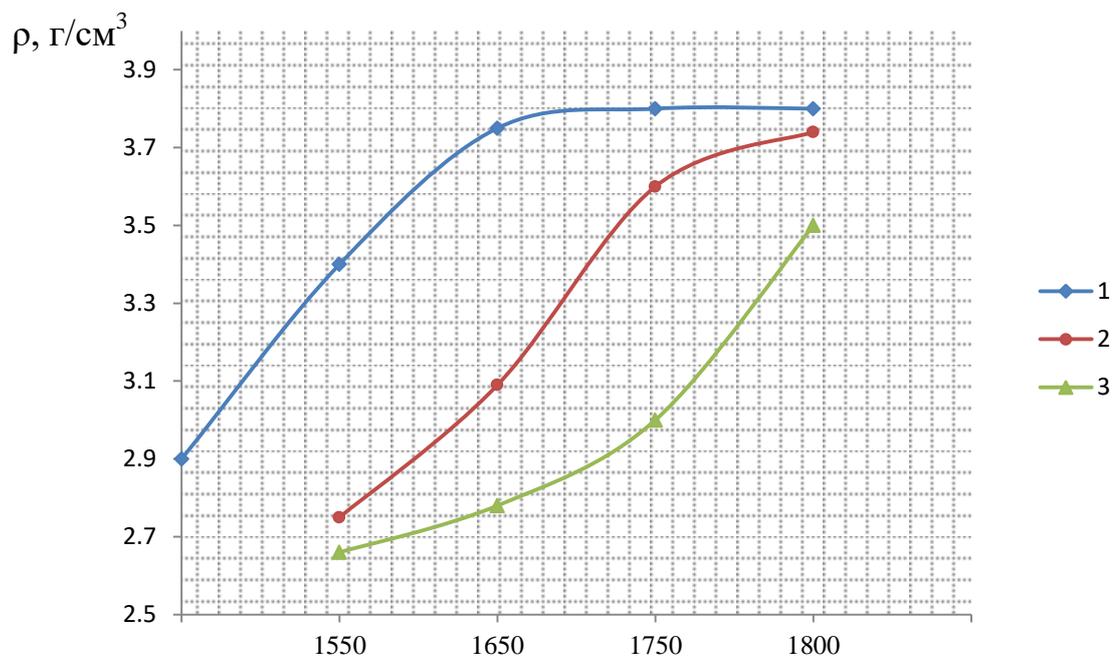


Рис. 1.7. Дисперсности чистого корунда в зависимости от плотности керамики и температуры спекания 1– $d_{cp} = 1,0$ мкм; 2– $d_{cp} = 2,4$ мкм; 3– $d_{cp} = 5,6$ мкм; $\tau = 2$ часа

Для получения порошков с высокой дисперсностью используют различные методы измельчения исходных порошков. Наиболее эффективное измельчение достигается в вибрационных и планетарных мельницах. При измельчении необходимо сохранение высокой чистоты исходных порошков [47, 48].

В настоящее время в технологии керамики можно используют новые методы для получения высокодисперсных порошков, которые являются активными при спекании. Получение высокой дисперсии возможно некоторыми методами керамической технологии с использованием гетерофазного осаждения, золь-гель, гидролиза алкоксидов, гидротермального синтеза и других методов [49].

1. Высокочистый Al_2O_3 можно получить термоллизом сложного карбоната аммония и алюминия. При оптимальных условиях процесса размер частиц $\alpha-Al_2O_3$ составляет $0,1 - 0,5$ мкм.
2. Наиболее чистый и высокодисперсный порошок Al_2O_3 получают методом гидролиза его металлоорганических соединений (AlR_3 или $Al(OR)_3$, где R – алкил) до $Al(OH)_3$.

3. Получение α - Al_2O_3 особой чистоты при высокой дисперсности основано на синтезе и перекристаллизации алюмоаммониевых квасцов. В процессе термообработки может быть получен порошок α - Al_2O_3 с чистотой более 99,9% и размером частиц 0,3-0,4 мкм.

Наиболее перспективным является использование метода химического осаждения. Например, получение гидроксида алюминия из концентрированных растворов солей с последующим измельчением для повышения дисперсности порошка гидроксида, и термообработкой при которой строение гидроксида передается при прокаливании оксиду алюминия. Во время прокаливания может происходить процесс агрегации частиц. Поэтому после термообработки порошок должен быть измельчен до получения агрегатов размером менее 1 мкм [48-52].

Измельчением гидроксида алюминия в растворе солей магния с использованием метода распылительной сушки и прокаливания порошка для получения оксида алюминия, легированного оксидом магния, можно сразу получить смесь для производства керамики с высоким уровнем свойств и температурой спекания около 1600°C [53, 54].

Современные способы приготовления порошков с возможным размером частиц могут обеспечить получение керамики с плотной керамической структурой.

Регулирование процесса формирования структуры при спекании, получение мелкокристаллического строения при высокой плотности возможно при введении различных добавок [30].

1.5. Влияние добавок на спекание и свойства корундовой керамики

Многие исследования посвящены изучению влияния различных добавок для улучшения и ускорения процесса синтеза и спекания керамических материалов на основе корунда.

Проведены исследования влияния добавок на спекание керамики на основе корунда в России, Н. М. Павлушкиным, Д. Н. Полубояриновым, В. Л. Балке-

вичем, И. С. Кайнарским, Г. В. Куколевым, Н. Н. Силиной, В. Н. Батыгиным, Е. С. Лукиным, В. И. Верещагиным и др. Согласно их работам, все добавки на основе оксидов могут характеризоваться четырьмя группами [3, 30-34, 38, 55-59].

1. Полностью растворимые в кристаллической решетке основного оксида (Li_2O в MgO ; HfO_2 в Y_2O_3 , Y_2O_3 в ZrO_2 и др.).
2. Добавки не растворяются в кристаллической решетке основного оксида, а приводят к образованию жидкой фазы при плавлении или взаимодействии с основным оксидом с образованием эвтектической расплава ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и др.).
3. Добавка не растворяется в кристаллической решетке основного оксида и не взаимодействует с ней (эвтектические составы в системах $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, $\text{BeO}-\text{ZrO}_2$ и др.).
4. Добавки образующие новое химического соединения путем химического взаимодействия с основным оксидом (Al_2O_3 в Y_2O_3 , Ga_2O_3 в MgO и др.).

В современной технологии керамики широко применяются добавки первой и второй групп.

С. Г. Тресвятский при рассмотрении добавок, не образующих жидкую фазу в процессе обжига, дает следующую классификацию [60]:

- Добавки, ускоряющие процесс спекания с одновременным ускорением процесса рекристаллизации (TiO_2 в Al_2O_3 , Li_2O в MgO , CaO в ThO_2 , GeO_2 в MgO);
- Добавки, активирующие спекание и одновременно замедляющие процесс рекристаллизации (MgO или BeO в Al_2O_3);
- Добавки, замедляющие как процесс спекания, так и процесс роста кристаллов.

Таким образом, добавки играют важную роль для уплотнения оксидов в процессе спекания. Эффект влияния вводимых добавок определяется их природой, концентрацией, степенью равномерности распределения в частицах порошка основного оксида и характером их взаимодействия.

Влияние добавок первой группы заключается в изменении концентрации вакансий в катионной или анионной подрешетке кристаллов основного материала. При введении растворимых добавок возможно образование твердых растворов внедрения или замещения с основным оксидом [56].

Согласно по правилам Юм-Розери [20] и по последним работами [30], образование твердого раствора замещения должно быть следуя.

- В твердом растворе, разница радиусов между ионами замещения и ионами основания не более 15%.
- Подобные электроотрицательности.
- Не искажают первоначальную кристаллическую структуру.
- Должный быть аналогичный валентной заряд (изовалентное).

Два типа твердых растворов замещения могут быть созданы.

Изовалентное замещение – замещающий ион и основной ион находятся в одинаковой степени окисления.

Иновалентное замещение – замещающий ион и основной ион находятся в разных состояниях окисления. Иновалентное замещение изменяет общий заряд в ионном соединении, но ионное соединение должно быть нейтральным.

Образование растворов внедрения возможно при различном размере катиона добавки и основного оксида, причем размер катиона добавки должен быть существенно меньшим [20].

Н. М. Павлушкина рассмотрел, что влияние добавок на спекание Al_2O_3 можно разделить 3 группы [3, 56].

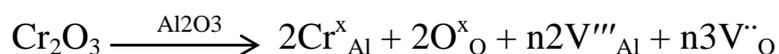
- Добавки, облегчающие спекание и ускоряющие рост кристаллов (Ti^{4+} , Ti^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+});
- Добавки, замедляющие спекание и рост кристаллов (K^+ , Rb^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+});
- Добавки промежуточного типа (B^{3+} , Va^{2+} , Cd^{2+} , Au^+).

Аналогичные результаты были получены в работе [61, 62]. Авторы отнесли

к первой подгруппе – Ti^{2+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ge^{4+} ;
ко второй подгруппе – Ga^{3+} , Y^{3+} , P^{5+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Co^{3+} ;
к третьей подгруппе – Na^+ , Sb^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , La^{3+} , V^{5+} ,
 Si^{4+} .

Количество добавки, которая образует иновалентный твёрдый раствор и ускоряет диффузию, обычно составляет до 5 % мол. В то время как добавки, образующие изовалентный твердый раствор, вводят в количестве 15-30 мол%. Единственное ограничение в этом случае добавки не должны взаимодействовать друг с другом с синтезом химического соединения [30, 56].

Использование изовалентных добавок при образовании растворов замещения приводит к появлению напряжений в кристаллической решетке из-за разницы радиусов катионов добавки и основного вещества. Для компенсации возникающих в кристаллах напряжений могут образовываться вакансии обоих знаков, например



Значение n обычно меньше 1; поэтому для образования достаточного количества вакансий, добавку рекомендуется вводить в значительно больших количествах, чем при использовании иновалентных добавок [63, 64].

Необходимо также учитывать, что образование твердого раствора приводит к изменению параметров решетки основного вещества. С увеличением параметров решетки облегчаются диффузионные процессы, что приводит к получению крупнокристаллической керамики. Уменьшение элементарной ячейки, напротив, замедляет диффузионные процессы и приводит к получению мелкокристаллической керамики [65].

Одним из наиболее важных способов улучшения качества корундовой керамики является добавление оксида магния, необходимо обеспечить равномерное распределение добавки и получение высокодисперсного порошка. При вве-

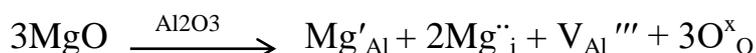
рении в небольших количествах 0,01-0,25% масс, оксид магния образует твёрдый раствор с оксидом алюминия, способствуя спеканию до плотности, близкой к теоретической, ограничению роста кристаллов и формированию микроструктуры с изометрическими кристаллами.

Основной эффект от введения MgO связан, прежде всего, со способностью контролировать скорость роста кристаллов корунда. Влияние MgO при спекании Al₂O₃ можно объяснить с образованием дефектов по следующим квазихимическим реакциям [30, 66].

- Образование кислородных вакансий с замещением двух ионов Mg²⁺ в двух узлах ионов Al³⁺.



- Ион Mg²⁺ заменяет в узле ион Al³⁺, три ионы O²⁻ в узле O и два иона Mg²⁺ внедряются в междуузлии октаэдрической решетки Al₂O₃.



- При растворении шпинели в Al₂O₃



При введении 0,25% мас. MgO образуется твёрдый раствор с Al₂O₃ с образованием вакансий по кислороду. Ионный радиус катион Al³⁺ составляет 0,057нм, а Mg²⁺ – 0,074.

При образовании твёрдого раствора параметры кристаллической решетки корунда увеличиваются, но увеличиваются относительно неравномерно. Наибольшее относительное увеличение параметра происходит по оси “a₀” – размер 4,759 Å по сравнению “с₀” – 12,991 Å. Рост кристаллов в большей степени идёт в направлении наибольшего относительного изменения параметра решетки. При содержании 0,25% масс MgO рост кристаллов происходит одинаково во всех направлениях, поэтому кристаллы получаются изометричными [18, 30, 67].

Такие керамические материалы характеризуются мелкокристаллической структурой с преобладающим размером 5–20 мкм, плотностью близкой к теоретической 3,99 г/см³, низкой пористостью менее 10 % и прочностью при изгибе 250 – 450 МПа. Таким прочным керамическим материалом является микролит – оксид алюминия с добавкой 0,5 – 1,0 % мас. MgO, с пределом прочности при изгибе до 450 – 500 МПа, значительной твёрдостью и износостойкостью [4].

Корунд с использованием добавки MgO созданы и широко применяется в виде лукалокса, поликора, микролита, сапфирита и др. В Японии на основе корунда с добавками оксидов магния и хрома получена керамика для подложек с плотностью 3,97 г/см³, пределом прочности при трехточечном изгибе 650 МПа, теплопроводностью 37,7 Вт/м К [68, 69].

Мелкозернистая корундовая керамика с добавлением MgO обладает лучшей механической прочностью, которую можно использовать в качестве конструкционного и режущего материала (резцы для металлов, штампов, нитенаправителей и др.) [11].

Таким образом, использование добавки оксида магния в количестве 0,25% масс позволяет контролировать скорость роста кристаллов корунда и получить плотную керамику с мелкокристаллической структурой. Однако температура спекания изделий не снижает и остаётся высокой на уровне 1750°C [4].

Основным недостатком большинства типов корундовой керамики является высокая температура спекания. Снижение температуры спекания корунда происходит с помощью добавки диоксида титана. Температура его спекания составляет до 1550°C. Небольшие количества добавки TiO₂ 1% масс вводятся в корунд с образованием катионных вакансий, увеличивая скорость диффузионных процессов [30].



При увеличении содержания TiO₂ выше предела растворимости (1,0 % мас.), титансодержащие соединения появляются на границах зерен корунда. В результате наблюдается значительное снижение роста зерен корунда [67].

Добавка TiO_2 одновременно способствует интенсивному росту кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, достигающих размера до 200 мкм, благодаря чему такая керамика обладает более высокой термостойкостью, чем керамика без добавок, у которой размер зерен составляет 20–50 мкм. Однако прочность и электрофизические свойства корунда с добавкой TiO_2 резко снижаются, из-за чего такую керамику в качестве конструкционной и электроизоляционной не применяют [70].

Керамика “сикор” с добавками MgO и Sc_2O_3 имеет предел прочности при изгибе до 750 МПа. Она синтезирована из высокодисперсного порошка оксида алюминия, изготовленного методом гетерофазного осаждения совместно с MgO и Sc_2O_3 . Образцы получены прессованием в гидростате и спеканием в газостате при температурах 1400 – 1600 °С. Обжиг до плотного состояния на воздухе возможен при температуре 1700 °С. Керамика имеет теоретическую плотность, размер кристаллов 2 – 3 мкм, высокую химическую стойкость в парах цезия при 1650 °С и радиационную стойкость [71].

Все эти добавки обладают высокой эффективностью по получению корунда с мелкокристаллической структурой. Однако, высокопрочная и плотная керамика из корунда получается путем добавления ZrO_2 . В настоящее время система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ является объектом наибольшего количества исследований из-за высоких значений прочности $\sigma_{\text{изг}}$ и трещиностойкости K_{Ic} .

1.6. Способ повышения механической прочности корундовой керамики

Специально введенные упрочняющие добавки оказывают существенное влияние на прочность корундовой керамики. Важным способом модификации корунда является использование добавки частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) [1].

Чистый диоксид циркония (ZrO_2) имеет три кристаллической фазы между комнатной температурой и его температурой плавления: моноклинная до тетрагональной при $\approx 1197^\circ\text{C}$ и тетрагональная до кубического при $\approx 2300^\circ\text{C}$ [72].



Объемные изменения при полиморфных превращениях приводят к появлению механических напряжений и в результате к образованию трещины. Для предотвращения этих полиморфных превращений, необходимо добавить стабилизирующие оксиды, которые образуют твердые растворы замещения [73].

Кристаллическая решетка ZrO_2 является в значительной степени гетерополярной (по Полингу – 59 %), поэтому для получения устойчивой структуры типа флюорита гетерополярность связей оксидов – добавок должна быть тоже высокой (например, у MgO – 73 %, CaO – 78 %, Sc_2O_3 – 70 %, Y_2O_3 – 70 %). Следующие оксиды MgO , CaO , Y_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 и др. используются в качестве большинства стабилизирующих добавок, которые образуя твердые растворы с ZrO_2 [74].

Валентность стабилизаторов (двухвалентных Mg^{2+} или трехвалентных Y^{3+} являются важным требованием для замещения решетки Zr^{4+} и создания вакансий. Другим важным влиянием является ионный радиус стабилизаторов (Mg^{2+} – 0,078; Zr^{4+} – 0,087; Y^{3+} – 0,106 нм).

При стабилизации ZrO_2 с помощью MgO и CaO ион Mg^{2+} (Ca^{2+}) замещает Zr^{4+} в катионной подрешетке. В то же время в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, которая имеет положительный заряд 2+ [75].

Наиболее оптимальными условиями стабилизации ZrO_2 является использование Y_2O_3 . На рисунке 1.8 показана диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Когда оксидом стабилизатора является Y_2O_3 , создают одну кислородную вакансию, затем необходимо заменить два иона Y^{3+} в катионную подрешетку Zr^{4+} .



При стабилизации Y_2O_3 в ZrO_2 резко снижается температура превращения ZrO_2 . При содержании 3 % мол. Y_2O_3 в ZrO_2 температура фазового перехода снижается до $560^\circ C$ [76, 77].

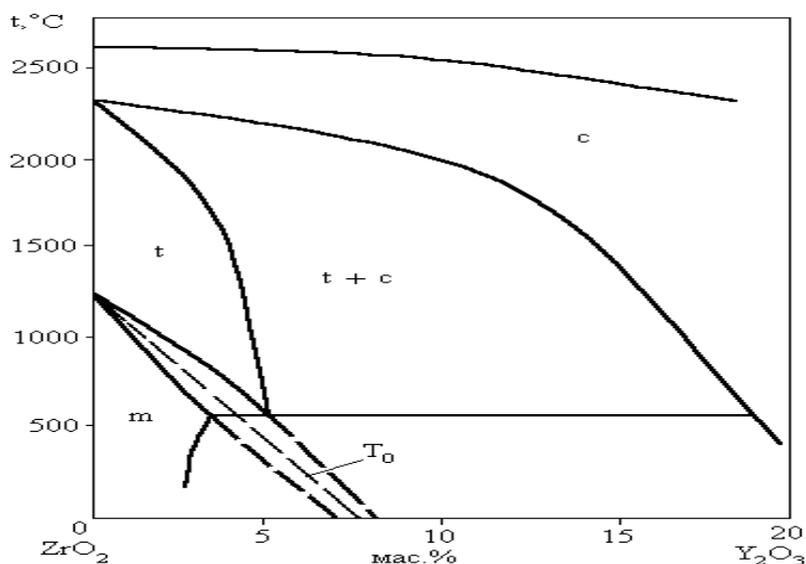


Рис. 1.8. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 : T_0 – температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

Этот упрочняющий эффект широко используется для улучшения прочности и вязкости разрушения корундовой керамики. Керамика на основе Al_2O_3 - ZrO_2 обладает отличными трибологическими свойствами, высокой механической прочностью и высокой коррозионной стойкостью. Компанией «Фельдмюльде» (Германия) создана керамика на основе композиции Al_2O_3 - ZrO_2 с прочностью при изгибе 650 МПа [15].

Керамические изделия, аналогичные по составу эвтектике в системе Al_2O_3 - ZrO_2 и содержащие около 30 мас % диоксида циркония, обладает прочностью при изгибе до 1500 МПа и трещиностойкостью 15 МПа $m^{0.5}$. Спекание подобных керамических материалов проводят в вакууме при температуре 1700 - $1750^\circ C$ [44].

Изготовлена керамика на основе корунда, содержащая 30% ZrO_2 , частично стабилизированного 3% Y_2O_3 , спекаемая в вакууме при $1750^\circ C$. Характеристика образцов полученной керамики, средняя плотность $4,45 \text{ г/см}^3$, размер

кристаллов 1-2 мкм, предел прочности при изгибе 800 МПа (20°C) и 500 МПа (1000°C) [1, 40].

Таким образом, механические свойства корундовой керамики зависят от использования добавок и других факторов. В настоящее время керамические материалы широко используются в технологиях с композитной структурой, которые объединяют два или более компонентов для улучшения механических свойств. В современной технологии корундовой керамики широко применяют добавки эвтектических составов в двойных, тройных и более оксидных системах.

1.7. Современные виды корундовой керамики

В настоящее время для изготовления конструкционных материалов на основе корунда широко используется в виде композиции, в которых регулирование спекания, микроструктуры и свойств в основном достигается с помощью эвтектических добавок.

При определенном количестве этих добавок можно получить нулевую пористость корундовой керамики после спекания при пониженной температуре. Обычно используют смеси оксидов из двух, трех и более компонентов эвтектического состава, образующие жидкую фазу при спекании; существуют и более сложные композиции [40].

Такие типы добавки при обжиге образуют жидкую фазу, которая хорошо смачивает зерна корунда, в результате уплотнение керамики происходит за счет поверхностного натяжения жидкой фазы. Согласно анализа последних данных и природы катионов (одновалентных или двухвалентных), все эвтектические добавки можно разделить на несколько подгрупп [78, 79].

1. Первая подгруппа включает модификаторы катионов добавок типа щелочных и щелочноземельных металлов. Для щелочных металлов, система является $R^+O - Al_2O_3 - SiO_2$. Другой системой щелочноземельных металлов является $R^{2+}O - Al_2O_3 - SiO_2$.

2. Система модификатора $R_xO_y - TiO_2$ составляет вторую подгруппу. В качестве R_xO_y могут выступать CuO , Cu_2O , SrO , BaO , CaO , MnO , MnO_2 , La_2O_3 и др.
3. Катионы, ни щелочные, ни щелочноземельные металлы, но имеют двухвалентный характер, такие как Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и др. Система с этим типом катионов $R^{2+}O - B_2O_3 - SiO_2$ является третьей подгруппой.
4. Сочетание первой подгруппы и третьей подгруппы является четвертой подгруппой. Эта система может представлять общую формулу $[R_1]^{2+}O - [R_2]^{2+}O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$, содержащие различающиеся двухвалентные катионы.

Система $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ широко используется для получения керамических материалов с открытой пористостью 2% при температурах спекания 1450-1550°C. Прочность при изгибе такой керамики составляет до 300 МПа [78]. Такими типами добавок являются в системах $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, $BeO - Al_2O_3 - SiO_2$, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

И. И. Кабаковой [80], изучившей добавки в системах $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - B_2O_3 - SiO_2$, показано, что, помимо положительного влияния этих модификаторов на спекание, в их присутствии наблюдается существенный рост кристаллов.

Во второй подгруппе, одной из перспективных для использования корундовой керамики является эвтектика в системе $MnO - TiO_2$, имеющая температуру плавления 1290°C. Такая материал на основе корунда позволяет при температуре 1450°C получать керамику со средней плотностью 3,80 г/см³ и пределом прочности на уровне 320 МПа [40].

Плотная корундовая керамика (легирование оксида алюминия 0,25 % мас. MgO) в виде композиции с добавками 4 % мас. в системе $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ и 30 % мас. ЧСДЦ получена с прочностью до 630±50 МПа при температуре обжига 1450°C. Корундовая керамика с использованием добавки 5 % мас. в системе $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ обладает механической прочностью 350 МПа при

температуре спекания 1500°C. В этом случае, введении 30% ЧСДЦ улучшает механическую прочность до 500 МПа [40].

В [81] предложена добавка $MnO-Cr_2O_3-SiO_2$, вводимая в количестве 5,6 % мас., материал спекали при температуре 1600°C. Полученная керамика характеризуется высокой плотностью 3,80 г/см³, нулевой пористостью и прочностью при изгибе 410 МПа.

В работе [82] установлено влияние совместного введения добавок $TiO_2 - MnO_2$ и $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ на уплотнение, микроструктуру и механические свойства композитов $ZrO_2 - Al_2O_3$. Такая керамика имеет механическую прочностью при изгибе до 934 ± 28 МПа, трещиностойкостью $7,82 \pm 0,19$ МПа.м^{1/2}. Средним размером кристаллов корунда и диоксида циркония составляет ≤ 1 мкм.

Таким образом, использование добавок, обеспечивающих образование эвтектического расплава в процессе обжига, позволяет снизить температуру спекания корунда до 1300–1550°C. В то же время керамика характеризуется высокой плотностью, мелкокристаллической структурой (размер кристаллов корунда до 3-4 мкм) и достаточно высокой механической прочностью.

В таблице 1.6. приведены результаты исследований корундовой керамики с использованием различных добавок за последние несколько лет.

Таблица 1.6

Используемые добавки в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания, и свойства керамики [5, 33, 55, 81 – 89]

Добавки	Количество % мас.	Температура эвтектики °С	Температура спекания °С	Свойства керамики		
				П _о , %	Р _{ср} , г/см ³	σ _{изг} , МПа
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	5-20	1118	1400	2	3,60	До 600

MgO-Al ₂ O ₃ - SiO ₂	20	1335	1500	1	3,60	340
TiO ₂ -Cu ₂ O	4	-	1300	1	3,84	340
TiO ₂ -MnO ₂	4	1290	1350	1	3,84	360
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	До 12	1170	1550	-	-	300
MnO-Cr ₂ O ₃ - SiO ₂	5,6	-	1600	0	3,80	410
Тальк флюорит	-	-	1580	0	3,66	226
MnO-Cr ₂ O ₃	1	-	1460	5-6	3,76	370
MnO-TiO ₂	4	1290	1350	<1	3,96	390
MgSiO ₃ -TiO ₂ - SiO ₂	4	1400	1440	2,5	3,76	420
CuO-TiO ₂ -B ₂ O ₃ - MgO	2	1040-1180	1070	<1	3,97	390
Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	10	1345	1500	0	3,72	310
-	5	-	1600	0	3,78	390
-	4	-	1650	0	3,78	390
BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	810	1450	0	3,46	250
BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	950	-	0	3,51	270
CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	977	-	0	3,44	250
MnO-TiO ₂	3	1290	-	0,5	3,95	320

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	3	1445	1500	0,3	3,97	330
$\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ фторсодержащая добавка	3-6 1	-	1500	0	3,65	450

Плотная корундовая керамика изготавливается с использованием различных видов исходного сырья. В основном используют Г-00, ГН-1, гидроксид алюминия различной чистоты. Все виды исходных материалов подвергают соответствующей технологической обработке для получения высокодисперсного порошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками, который используется для изготовления изделий. Дисперсность используемых порошков обычно находится в пределах 0,5 – 5 мкм.

Кроме обычных видов глинозема изготавливается электроплавленный корунд в широком диапазоне дисперсности от 2 – 3 мм. Мелкие фракции электрокорунда, как правило, используют для изготовления шлифовального инструмента, средние фракции 0,1 – 1 мм для изготовления шлифовальных кругов [3].

Наиболее широко электрокорунд используют для изготовления корундовых огнеупоров для службы при максимально высоких температурах.

Для составления шихты применяют две или три фракции электрокорунда и в качестве дисперсной связки используют дисперсный глинозем в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, или огнеупорную глину, или каолин. Для двух фракционного состава используют электрокорунд 1 – 2 мм и менее 0,1 – 0,2 мм, в качестве связки применяют дисперсный глинозем в количестве 15 – 20 % мас. Из приготовленной шихты полусухим прессованием изготавливают изделия при давлении 100 – 150 МПа, которые обжигают при 1750°C в газовых печах. Усадка таких изделий составляет не более 1%, прочность при сжатии 100 – 150 МПа, пористость около 20%. Температура применения таких огнеупоров составляет до 1800°C [90].

Введение в состав связки некоторого количества MgO – 5 % масс приводит при обжиге к образованию шпинели – $MgO \cdot Al_2O_3$. Этот процесс сопровождается увеличением объёма, что приводит к значительно открытым пор образующейся шпинелью и снижению общей пористости до 10%.

В качестве дисперсной связки, кроме глинозёма используют измельченную огнеупорную глину или каолин, или смесь каолина и дисперсного глинозёма муллитового состава. Изделия прессуют из приготовленной шихты содержащей 10 – 15 % мас. Связки обжигают при температурах 1500 – 1650°C. Изделия имеют пористость 20 – 25 %, прочность при сжатии 120 МПа и температуру применения до 1650°C [30, 90].

Корундовые изделия на основе электрокорунда применяют достаточно широко. Их используют для футеровки высокотемпературных зон печей для изготовления капсул и огнеприпаса – подставок для обжига керамических изделий.

Сведений о применении электрокорунда кокой – либо зернистости для получения плотной керамики в литературе отсутствуют.

В настоящей работе поставлена задача получения плотной керамики на основе электроплавленного корунда. Это позволит получить керамику с высокой твёрдостью и износостойкостью, отсутствием рекристаллизации и возможно с высокой трещиностойкостью и ударной вязкостью.

Обычно полагают, что керамика из электрокорунда не спекается до высокой плотности, так как зерна электрокорунда инертны к диффузионным процессом. Поэтому для успешного спекания необходимо использовать добавки эвтектических составов, расплав которых хорошо смачивает поверхность зерен электрокорунда и за счет сил поверхностного натяжения расплава обеспечит стягивание зерен до максимальной упаковки. По-видимому электрокорунд необходимо использовать небольшой зернистости на уровне 10 – 15 мкм. Основная задача состоит в выборе составов эвтектических оксидных систем.

1.8. Выводы по обзору литературы

1. Корундовая керамика характеризуется рядом уникальных физико-механических, теплофизических, диэлектрических и др. свойств, что определяет её широкое применение во многих областях техники.
2. На основе корунда разработаны различные керамические и огнеупорные материалы, которые могут применять при высоких температурах и в агрессивных средах, они обладают высокой твердостью, хорошими тепло- и электрофизическими характеристиками. Однако, такие керамические материалы имеют температуру спекания около 1750 °С, что в определенной степени создает трудности для расширения производства таких материалов.
3. С применением специальных технологических приемов и добавок можно изготовить плотную мелкокристаллическую корундовую керамику с наиболее оптимальными свойствами. К развитию технологий высококачественной корундовой керамики привело введение незначительного количества частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ). Такая керамика на основе корунда может достигать предел прочности при изгибе до 500 МПа и значительно выше.
4. В современной технологии корундовой керамики стали широко применять добавки эвтектических составов в двойных, тройных и более оксидных системах. Такие типы добавки при обжиге образуют жидкую фазу, которая хорошо смачивает зерна корунда, в результате уплотнение керамики происходит за счет поверхностного натяжения жидкой фазы. Использование таких типов добавок, обеспечивающих образование эвтектического расплава в процессе обжига, позволяет снизить температуру спекания таких композиций до 1300–1550°С.

5. Электроплавленный корунд можно использовать в качестве исходного материала вместо различных видов глинозёмов определенной дисперсности и чистоты, но только при применении в качестве спекающих добавок порошков эвтектических составов оксидных систем. Несомненно, что уплотнение таких композиций будет определяться количеством и свойствами порошка добавки и образующегося из него расплава при обжиге, а прочность – прочностью и силами их связи с поверхностью зерен ЭПК закристаллизованных фаз.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть диссертационной работы направлена на определение возможности получения плотной керамики с применением в качестве исходного материала электроплавленного корунда.

В связи с этим целью работы являлось исследование процессов уплотнения до высокой плотности, фазообразования, формирования микроструктуры и упрочнения композитов на основе электроплавленного корунда с применением в качестве добавок, обеспечивающих спекание по жидко-фазному механизму, субмикронных порошков эвтектических составов оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, а также $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

2.1. Исходные материалы

Таблица 2.1

Список используемых исходных материалов

Названия материалов	Краткие формулы материалов	Марки	ГОСТ, ТУ
Электроплавленный корунд (ЭПК)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	F – 1000 F – 600	ГОСТ 28818 – 90
Гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_3$	хч	ГОСТ 1187 – 76
Магний углекислый основной	$\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2$	ч	ГОСТ 6419 – 78
Оксид титана (рутил)	TiO_2	P– 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

В качестве исходного материала для изготовления композиционной керамики использовали белый электроплавленный корунд различной зернистости F – 1000, средний размер зерен 10–12 мкм, F – 600 средний размер зерен 20–25 мкм.

Электрокорунд различной зернистости был использован с целью определения влияния размера зерен на процессе уплотнения при обжиге и возможности достижения высокой плотности образцов композитов. Кроме этого рассматривалось влияние процесса механоактивации шихты композитов (совместного смещения и активация порошков электрокорунда и добавки) на результаты спекания композитов.

Электрокорунд с размером зерен 10 мкм (F – 1000) и 20 мкм (F – 600) использовали при введении добавки $Al_2O_3-TiO_2-MnO$. Электрокорунд с размером зерен 10 мкм (F – 1000) использовали с добавками $Al_2O_3-MgO-MnO$, $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, а также при использовании добавки ЧСДЦ совместно с добавкой $Al_2O_3-TiO_2-MnO$.

Получение результаты по исследуемым композитам позволили составить достаточно ясное представление о процессах уплотнения, формирования мик-

роструктуры и упрочнения композитов при обжиге из ЭПК различной зернистости с добавками эвтектических составов различных оксидных систем.

Обоснование выбора добавок

Наиболее важной задачей в проводимом исследовании – выбор оксидных систем, эвтектические составы в которых обеспечивали бы решение основных проблем при спекании разрабатываемых композиций.

Оксидные системы должны включать оксиды, которые достаточно активно взаимодействуют с оксидом алюминия, образуя твёрдые растворы или соединения, влияющие на диффузионные процессы при спекании. В данном случае рассматриваются эвтектические составы оксидных систем, поэтому важными позициями являются температура образования расплава, смачивание расплавом поверхности зерен электрокорунда, что обеспечивает стягивание зерен до максимально плотной упаковки, а кристаллизующиеся фазы из расплава при охлаждении образцов композиций должны обеспечить высокую прочность. Можно полагать, что оксидами, которые должны входить в состав оксидных систем – это MgO, TiO₂, MnO, SiO₂.

Оксид магния как добавка входит в состав почти во все виды корундовой керамики, образуя твёрдый раствор или шпинель – MgO·Al₂O₃. Оксиды TiO₂ и MnO при небольших количествах образуют с оксидом алюминия твёрдые растворы, что всегда способствует улучшению диффузионных процессов при спекании. Находясь в составе расплава эти оксиды могут изменить состояние поверхности зерен электрокорунда, что должно отразиться на возможности зерен перемещаться друг относительно друга под действием сил поверхностного натяжения расплава.

Кремнезём – SiO₂ является стеклообразующим оксидом и его присутствие в составе композиции всегда приводит к образованию жидкой фазы. Количество вводимой добавки должно быть таким, чтобы на заключительной стадии спекания расплав заполнил оставшиеся поры после окончания стягивания зерен.

Таким образом, исходя из указанных рассуждений, представляется, что оксидными системами, которые могут быть использованы как эффективные стелообразующие системы – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Составы используемых эвтектических систем и их температуры плавления приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Эвтектические системы	Эвтектики (°C)	Содержание компонентов (% мас.)				
		Al_2O_3	MgO	MnO	TiO_2	SiO_2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$	1505 ±10	78,2	21,8	–	–	–
		58,95	–	41,05		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$	1390	30	–	53	17	–
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$	1355	17,49	20,6	–	–	61,91
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$	1470	7,5	–	–	13,5	79

Порошки добавок эвтектических составов получали термолизом гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании исходных материалов.

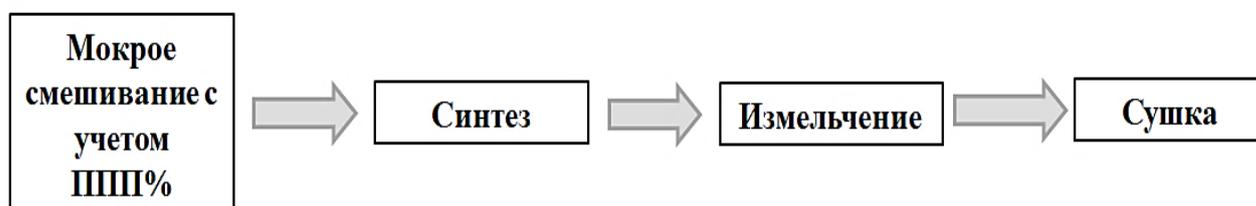


Рис 2.1. Технологическая схема для приготовления эвтектических составов

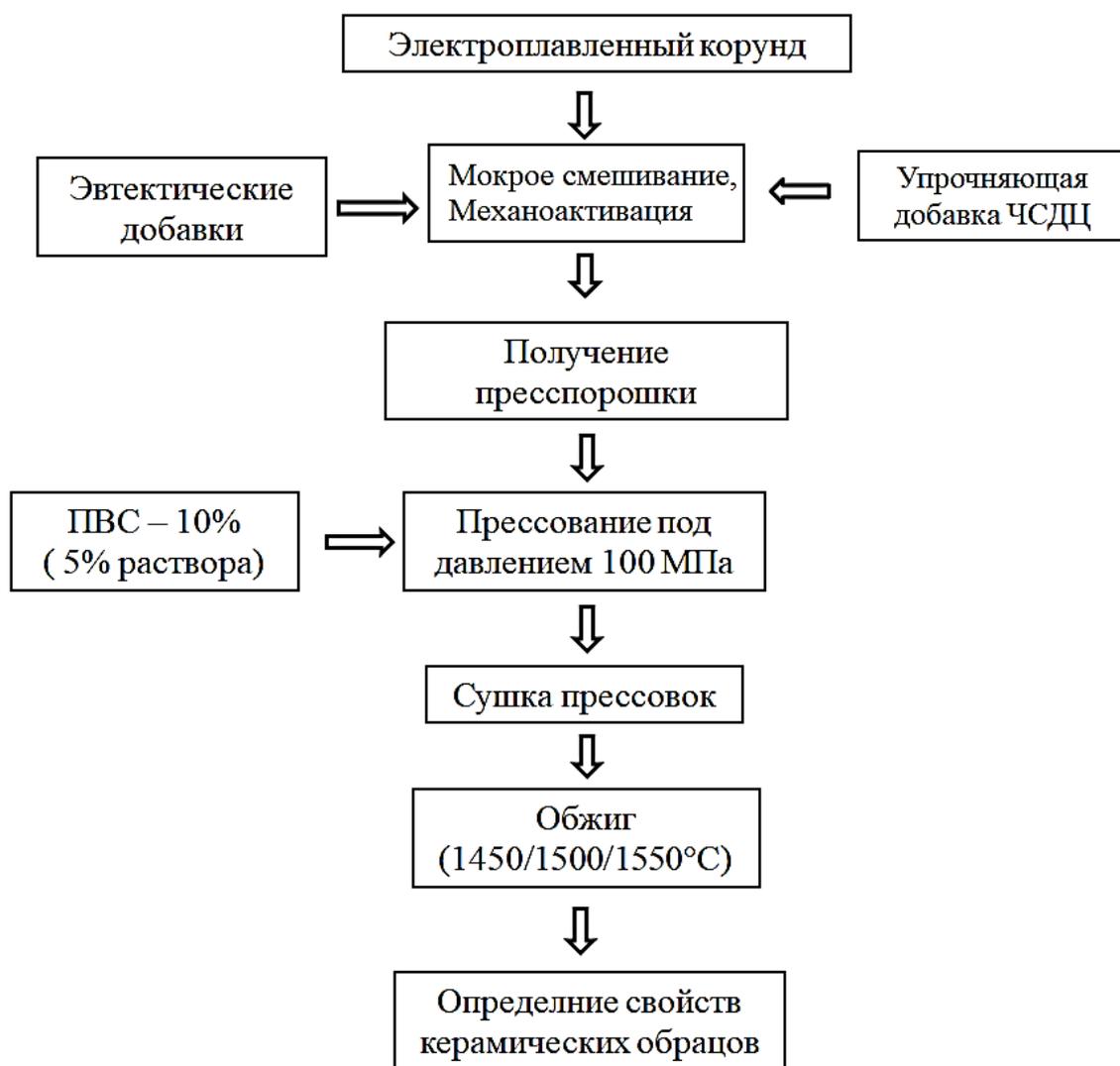


Рис 2.2. Технологическая схема получения композиционных керамических материалов на основе электроплавленного корунда

В следующих главах приведены результаты исследований влияния количества субмикронных порошков эвтектических составов оксидных систем на процессы спекания, формирования микроструктуры и свойств получаемых композиционных керамических материалов на основе электроплавленного корунда. В процессе исследований приведено краткое описание диаграммы состояния используемых оксидных систем с указанием состава и температуры образования эвтектического расплава и соединений, образующихся при кристаллизации расплава, описание технологии получения порошков добавок каждой системы в зависимости от состава, влияние количества добавки и температуры обжига на уплотнение и свойства получаемой керамики.

2.3. Методы исследований

Методы исследования, используемые в данной работе, являются стандартными и соответствующими ГОСТам. Определение свойств керамических материалов проводили на кафедре ХТКиО РХТУ им. Д. И. Менделеева.

2.3.1. Определение линейной усадки

Усадку спеченных образцов в форме балочек измеряли с использованием штангенциркуля по формуле [91, 92]:

$$\Delta l = \frac{(l_0 - l_1)}{l_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

где l_0 – длина образца до обжига; l_1 – длина образца после обжига.

Ошибка определения линейной усадки составляет $\pm 0,5\%$.

2.3.2. Определение керамических свойств

Керамические свойства, такие как средняя плотность (ρ), водопоглощение (W) и пористость (Π_0), определяются с использованием метода гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–95). Ошибка определения средней плотности составляет $0,01 \text{ г/см}^3$, открытой пористости – $0,1\%$. Расчеты проводились по следующим формулам [91, 92]:

$$\rho = \frac{m_0 \cdot \rho_{\text{ж}}}{(m_2 - m_1)} \quad (2.2)$$

$$W = \left[\frac{(m_2 - m_0)}{m_0} \right] \cdot 100\% \quad (2.3)$$

$$\Pi_0 = W \cdot \rho \quad (2.4)$$

где: m_0 – масса сухого образца (г); m_1 – масса образца во взвешенном состоянии в воде (г); m_2 – масса насыщенного образца (г); $\rho_{\text{ж}}$ – плотность воды (1 г/см^3).

2.3.3. Определение механической прочности

Механическую прочность керамических образцов измеряли на испытательной машине F – 250 с трёх точечными опорами (ГОСТ 8462 – 75) [91, 92].

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (2.5)$$

где P – разрушающее усилие; b и h – ширина и высота образца.

Расстояние между опорами для образцов составляло 25 ± 2 мм. Погрешность определения предела прочности составляет $\pm 10\%$.

2.3.4. Определение микротвёрдости

Алмазную пирамиду с квадратным основанием и углом между гранями, равным 136° , при нагрузке вдавливали в микрообласть образца. Полная загрузка обычно применяется в течение 10–15 секунд [91, 92]. Микротвёрдость измеряли на микротвердомере ПМТ–3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981Н (ГОСТ 9450–76).

$$Hv = \frac{2 F \sin \frac{136}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (2.6)$$

Где F – усилие на острие индентора (Н); d – величина отпечатка (см).

2.3.5. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия использовалась для определения микроструктурных характеристик исходных порошков (формы и размера частиц) и спеченных керамических материалов, а также для изучения морфологических изменений, которые происходят во время физических и химических превращений при различных воздействиях.

Исследование особенностей микроструктуры спеченных образцов керамических материалов проводили на электронном микроскопе VEGA3 TESCAN. На исследуемые поверхности образцов керамики с целью предотвращения скопления поверхностного заряда предварительно в вакууме напыляли слой графита толщиной 5-10 нм.

2.3.6. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Задача качественного рентгенофазового анализа – определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждой индивидуальное соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений (ASTM).

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка добавки и материалов на их основе проводили на дифрактометре XRD-6000 (фирма «Shimadzu») в λ -Co излучении. Содержание фаз рассчитывали при помощи ПО «PowderCell».

2.3.7. Дифференциально – термический метод анализа (ДТА)

Для изучения процессов термического разложения и синтеза различных соединений, а также выявления температур фазовых переходов применяли метод термогравиметрического анализа, используя дериватограф системы F. Paulik, I. Paulik и L. Erdey фирмы MOM с одновременной записью кривых нагревания исследуемых образцов (Т), изменения массы (TG), скорости изменения массы (DTG) и разности температур между эталонным и анализируемым веществами.

В качестве эталона использовали α -Al₂O₃, прокаленный до температуры 1600°C. Скорость подъема температуры составляла 5–15 °С/мин. Для исследования использовали корундовые тигли. Кривые нагревания снимали до температуры 1000°C. Ошибка определения температуры составляет ± 10 °С [92].

ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$

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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$. Проведена сравнение процессов уплотнения и упрочнения от содержания добавки и температуры обжига, чтобы оценить насколько велико влияние размера зерен ЭПК на исследуемые процессы.

Раздел 3.1. Получение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с размером зерен 10 мкм (F – 1000) с добавкой эвтектического состава в оксидной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$

Плотная корундовая керамика по сравнению со всеми другими оксидами материалами наиболее широко используется в очень многих областях техники. Применение корундовой керамики обусловлено высокими физико-механическими, термическими и электрофизическими свойствами. Наиболее высокими свойствами обладает корундовая керамика с беспористой мелкокристаллической микроструктурой с размером кристаллов на уровне 3–5 мкм.

Все корундовые материалы обязательно содержат добавки, которые позволяют регулировать температуру спекания, формирование структуры, что определяет свойства керамики. Наиболее широко используется добавка оксида магния, которая в количестве до 0,3 % мас. образует с оксидом алюминия твердый раствор, что обеспечивает равномерный рост кристаллов во всех направлениях, что приводит к формированию структуры с изометрическими кристаллами. Однако введение оксида магния не снижает температуру спекания, которая находится на уровне 1750°C .

В последние годы для снижения температуры спекания стали применять субмикронные порошки добавок эвтектических составов оксидных систем. Эти добавки имеют различные составы и разные температуры образования эвтектического расплава. Вводимые в сравнительно небольших количествах 3–5% мас. добавки за счет образования расплава обеспечивают спекание керамики по жидко-фазному механизму. При этом, как правило, температура спекания не превышает 1550°C. Расплав распределяется на поверхности частиц оксида алюминия в виде тонких пленок, обеспечивая стягивание частиц в плотную упаковку. При охлаждении расплав кристаллизуется в виде дисперсных фаз. В результате получается плотная керамика с мелкокристаллической структурой и высокими физико-механическими свойствами. Прочность при изгибе этих материалов составляет 350–400 МПа, твердость 17–19 ГПа, трещиностойкость 4–5 МПа·м^{1/2}. Такая керамика находит широкое применение.

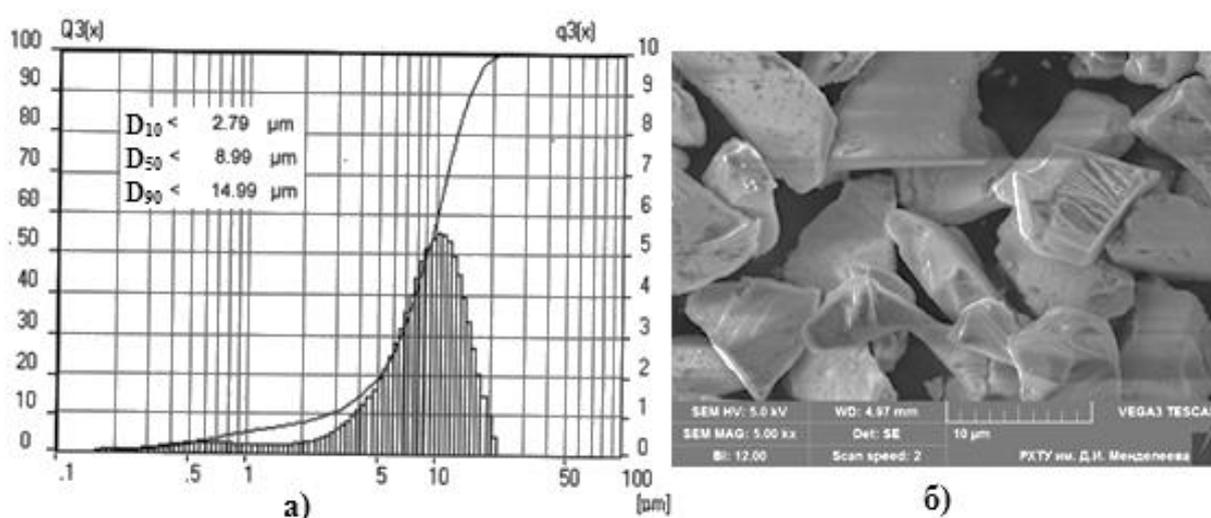


Рис. 3.1.1. Распределение частиц по размерам (а) и микроструктура электрокорунда марки F-1000, полученная с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) (б) (D₁₀, D₅₀, D₉₀ – диаметры частиц в мкм при определенном их количестве в %)

В данном разделе рассматривается возможность получения плотной корундовой керамики при использовании в качестве исходного материала электроплавленного корунда, который никогда для этих целей не использовался.

Электрокорунд марки F-1000 с средним размером частиц 10 мкм. Распределение частиц по размерам показано на рис. 3.1.1.

В качестве добавки эвтектического состава в данной работе использовали субмикронный порошок оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$. Состав эвтектики Al_2O_3 – 30%, TiO_2 – 17%, MnO – 53% мас., температура образования расплава – 1390°C . При охлаждении эвтектического расплава кристаллизуются фазы – MnO , Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , 2MnO , TiO_2 . Диаграмма состояния оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ приведена на рис. 3.1.2.

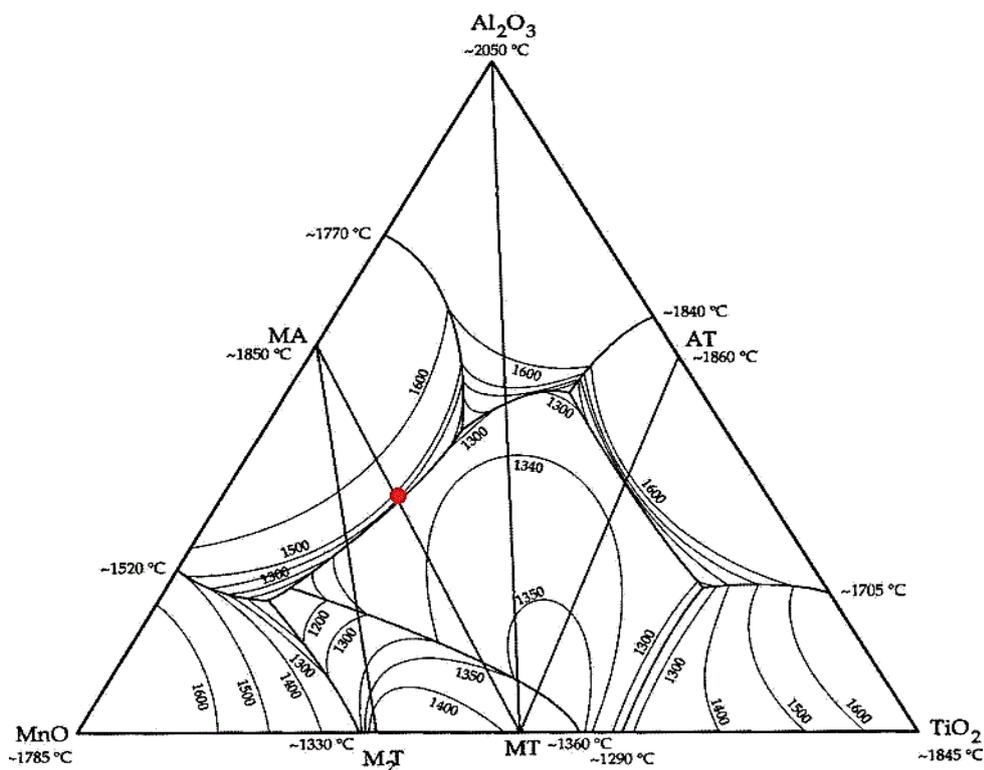


Рис. 3.1.2. Диаграмма состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$

Применение электроплавленного корунда в качестве исходного компонента вместо глинозема, в случае полученная плотного материала он должен обладать высокой твердостью до 20 ГПа, износостойкостью и сохранением размера зерен на уровне исходного. При получении высоких значений прочности и трещиностойкости можно рассчитывать на применение такого материала в качестве элемента бронезащиты. Возможности полученной плотной керамики на основе электрокорунда зависят от размера зерен ЭПК и свойств расплава эвтектики, которая используется в композиции.

Размер зерен ЭПК, по-видимому, не должен быть слишком большим, а расплав, который образуется при плавлении порошка добавки эвтектического состава, должен хорошо смачивать зерна ЭПК и в какой-то степени взаимодействовать с поверхностью зерен ЭПК. Все это должно создавать условия для стягивания зерен ЭПК до максимально плотной упаковки за счет сил поверхностного натяжения расплава.

В качестве эвтектической добавки использовали состав в оксидной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$. В составе добавки присутствуют оксиды титана и марганца, которые с оксидом алюминия образуют твердые растворы при введении в небольших количествах и активно влияют на процесс спекания корундовой керамики, существенно снижая температуру. Присутствие в расплаве TiO_2 и MnO при обжиге должно приводить к взаимодействию катионов Ti^{4+} и Mn^{2+} с поверхностью зерен ЭПК и образовывать в приповерхностном слое твердый раствор, что должно способствовать, перемещению зерен ЭПК за счет стягивающего действия расплава до их плотной упаковки.

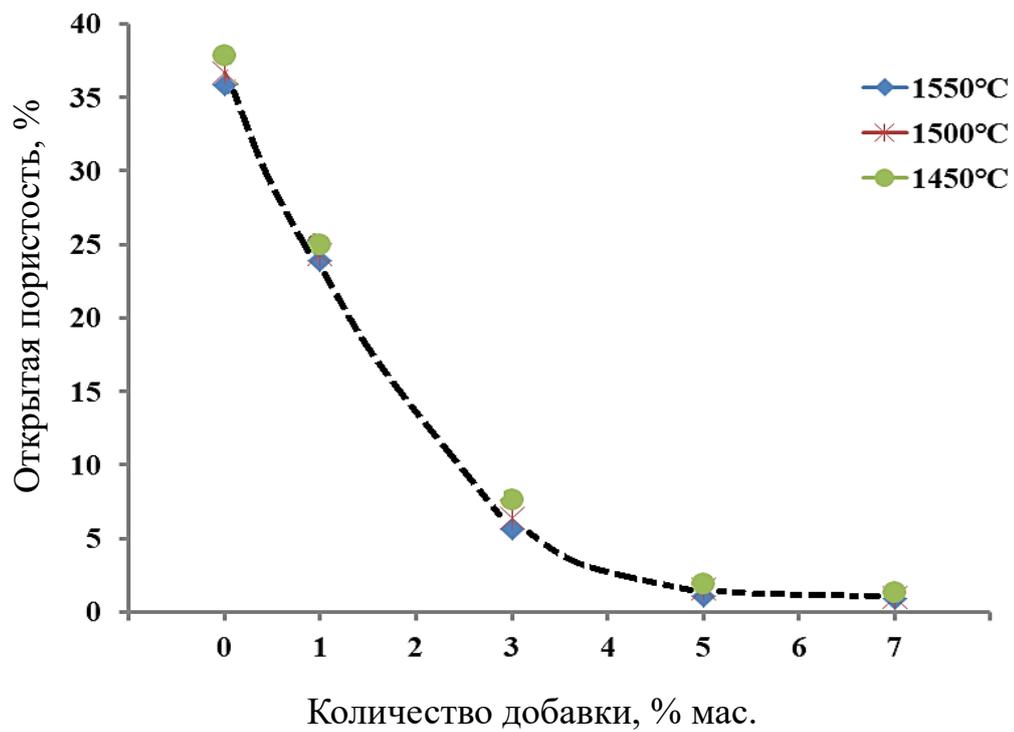
Для приготовления порошка добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ использовали гидроксид алюминия, карбонат марганца и диоксид титана в форме рутила. Компоненты с учетом ППП подвергали совместному смешению и измельчению на планетарной мельнице в течение 40 мин при соотношении материал : шары : этанол 1:4:4. После высушивания порошок композиции прокаливали при 1200°C , а затем измельчали для получения субмикронной (менее 1 мкм) дисперсности.

Для изготовления образцов композиционной керамики на основе ЭПК его смешивали с порошком добавки на планетарной мельнице в этиловом спирте при соотношении материал : шары : этанол – 1:4:4 в течение 40 мин. Количество вводимой добавки составляло 1, 3, 5, 7 % мас. При смещении порошков в планетарной мельнице происходит процесс не только смешения, и на процесс механоактивации, что существенно влияет на состояние поверхности зерен ЭПК.

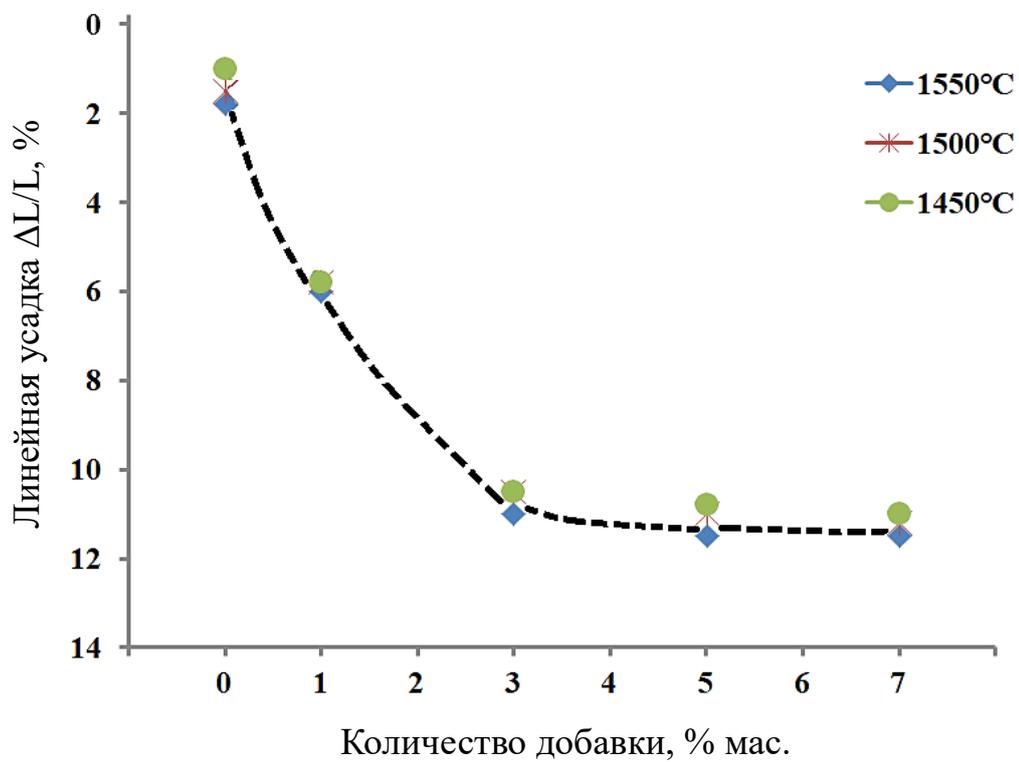
Образцы в виде дисков размерами 20x5мм и балочек размерами 40x6x4мм прессовали при давлении 100МПа. В качестве связки использовали поливиниловый спирт. Образцы обжигали при температурах 1450°C, 1500°C и 1550°C в печи с хромитлантанавыми нагревателями. Скорость нагрева составляла 3°C/мин, время выдержки 2 часа. Результаты полученных значений плотности, пористости и прочности приведены в таблице 3.1.1 и на рис 3.1.3.

Таблица 3.1.1

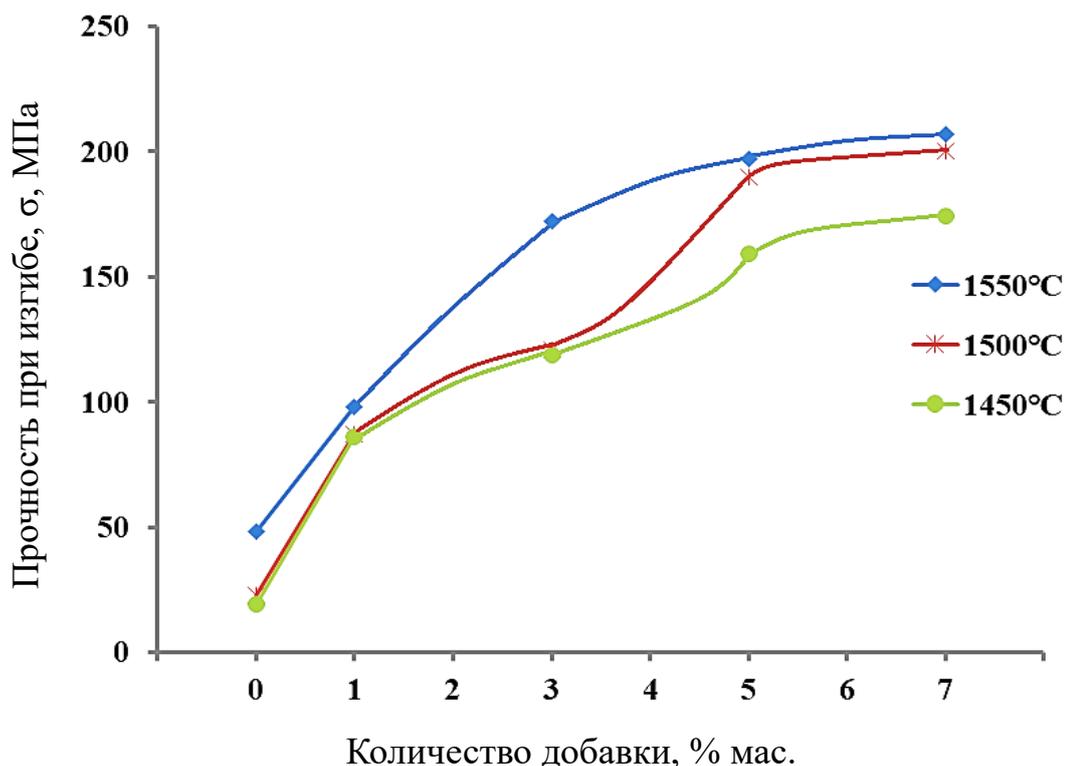
Температуры обжига (°C)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига (г/см ³)	Линейная усадка, Δl/l (%)	Плотность после обжига (г/см ³)	Пористость (%)	Прочность (Мпа)
1450°C	0	2,28	1,0	2,43	37,83	19±10
	1	2,32	5,8	2,94	25,0	86±10
	3	2,33	10,5	3,49	7,6	119±10
	5	2,32	10,8	3,67	1,9	159±10
	7	2,33	11,0	3,74	1,3	174±10
1500°C	0	2,22	1,5	2,46	36,64	23±10
	1	2,32	5,8	3,00	24,3	87±10
	3	2,33	10,5	3,63	6,4	121±10
	5	2,32	11,0	3,74	1,6	190±10
	7	2,34	11,2	3,77	1,0	200±10
1550°C	0	2,21	1,8	2,55	35,84	48±10
	1	2,32	6,0	3,18	23,9	98±10
	3	2,32	11,0	3,68	5,6	172±10
	5	2,34	11,5	3,78	1,1	197±10
	7	2,33	11,5	3,82	0,9	207±10



(a)



(б)



(в)

Рис 3.1.3. Изменение пористости (а), линейной усадки (б) и прочности при изгибе (в) образцов композиционной керамики в зависимости от содержания добавки и температуры обжига.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующее заключение:

- При всех температурах обжига линейная усадка примерно одинаково изменяется с увеличением количества расплава и составляет при содержании добавки 7 % мас. 11-11,5%;
- При всех температурах обжига образцы композита с добавкой 7 % мас. имеют пористость около 1%;
- Пористость практически одинаково уменьшается с увеличением количества добавки при всех температурах обжига.

Полученные результаты свидетельствуют об очень эффективном действии расплава добавки уже при температуре обжигота 1450°C. Практически эффективность достигает максимума, так как при более высоких температурах

обжига пористость и плотность очень близки по своему значению. Прочность после обжига при 1500-1550°C также практически одинакова.

Получается, что расплав эвтектики активно взаимодействует с зернами ЭПК, стягивая их до плотной упаковки, а закристаллизованная эвтектика, располагающаяся по границам зерен ЭПК, определяет прочность образцов. Прочность почти не зависит от толщины прослоев, так как после обжига при 1500 – 1550°C при содержании добавки 5% и 7% мас прочность практически одинакова. Это свидетельствует, что при обжиге при одинаковом количестве добавки образуется одинаковое количества расплава [93].

Выводы

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

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 .

Технология изготовления порошка добавки была аналогична получению этой добавки в предыдущем разделе. Для изготовления порошки добавки использовали гидроксид алюминия, карбонат марганца и диоксид титана в форме рутила. Компоненты с учетом ППП подвергали совместному смешению и измельчения на планетарной мельнице в течение 40 мин при соотношении материал : шары : этанол 1: 4: 4. После высушивания порошок композиции прокаливали при 1200°C с выдержкой 1 ч, а затем измельчали на планетарной мельнице для получения субмикронной (менее 1 мкм) дисперсности.

Порошки добавки в количестве 1, 3, 5 и 7 % мас. Смешивали с электроплавленным корундом в этаноле на планетарной мельнице в течение 40 мин корундовыми шарами соотношении материал : шары : этанол 1: 4: 4. При таком соотношении материала и шаров происходит не только смешение и активация поверхности зерен ЭПК, но и существенное разрушение ЭПК, что обратилось на процессе уплотнению образцов и формирования микроструктуры при обжиге.

На рисунке 3.2.1 показана микроструктура исходных порошков и шихты после планетарной мельницы. Порошок ЭПК слагается крупными кристаллами осколочной формы, средний размер которых составляет порядка 20 мкм (см. рис. 3.2.1, б). Частицы порошка добавки мелкие и агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка 5 мкм (рис. 3.2.1, а). В планетарной мельнице происходит разрушение крупных агрегатов добавки на более мелкие фрагменты, как показано на рис. 3.2.1, с, где среди осколочных кристаллов ЭПК

наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки, равномерно распределенные между зернами электроплавленного корунда.

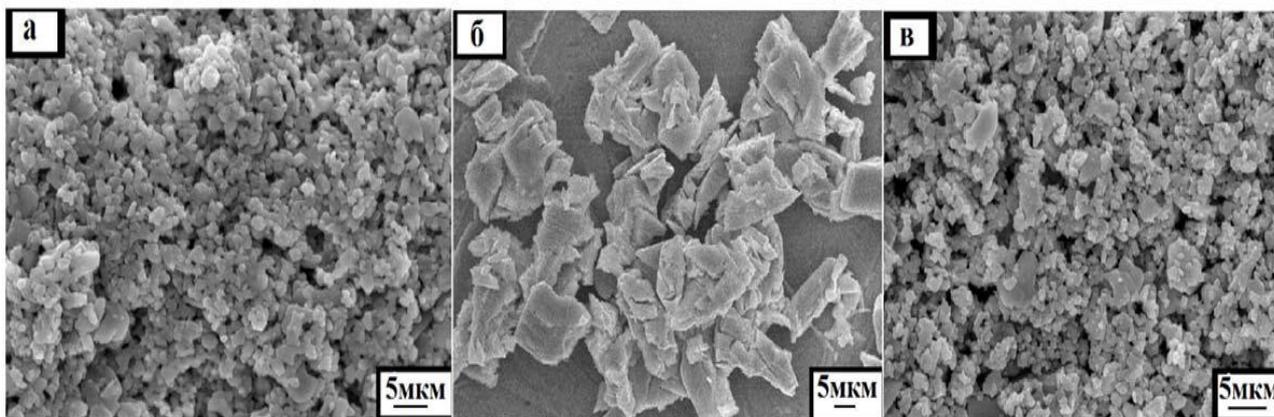


Рис. 3.2.1. Фотографии микроструктуры порошков а) эвтектическая добавка, б) – электроплавленный корунд F-600, в) – шихта после миханоактивация в планетарной мельнице.

Порошок шихты вводили временную технологическую связку в виде поливинилового спирта 10%мас.. Образцы в виде дисков размерами 20x5 мм и бабочки размерами 40x6x4 мм прессовали при давлении 100 МПа и затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана при температурах 1500°C и 1550°C. Нагрев образцов осуществляли со скоростью 3°C/мин, выдержка при конечной температуре составляла 2 часа. Результаты по спекания образцов приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1

Температуры обжига (°C)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига (г/см ³)	Линейная усадка, Δl/l (%)	Плотность после обжига (г/см ³)	Пористость (%)	Прочность (Мпа)
1500°C	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°C	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

Образцы содержащие 3, 5, 7 % мас. добавки, спекаются уже при температуре 1500°C до остаточной пористости менее 0,5% , при которых данный состав имеет достаточно высокую прочность. С увеличением содержания добавки в вводимых пределах открытая пористость образцов ($P_{отк}$) уменьшается от 7,1 до 0,2 % при температуре 1500 °C и от 1,4 до 0,1 % при температуре 1550°C.

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/см³. 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 [94, 95].

Выводы по главе 3

Использование дисперсного порошка в качестве добавки эвтектического состава в системе $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ позволяет получить плотные материалы на основе электроплавленного корунда F – 1000 и F – 600. Наблюдаются некоторые различия при спекании и формировании микроструктуры образцов. Для образцов с электрокорундом F – 1000 имеет место равномерное одинаковое при всех температурах обжига уплотнение с достижением плотности 3,82 г/см³. Изменения размера зерен ЭПК не происходит.

При обжиге образцов с электрокорундом F – 600 наблюдается более интенсивное спекание, плотность достигает значений 3,87 – 3,89 г/см³. 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.

Установить влияние размера зерен ЭПК на процессы уплотнения не удалось, так как при подготовке шихты зерен, то-есть размер исходных зерен ЭПК не сохраняется.

ГЛАВА 4. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРО- ПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ В СИ- СТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$

В данной главе изучено влияние количества добавки на процессе спекания и свойства керамики в пределах 1 – 15% мас. Особенностью технологического подхода к получению порошков добавки являлось проведение отдельно синтеза $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. При их совместном использовании при соотношении 1:1 между ними образуется эвтектика с температурой плавления 1505°C . Диаграмма состояния оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$ приведена на рис 4.1.

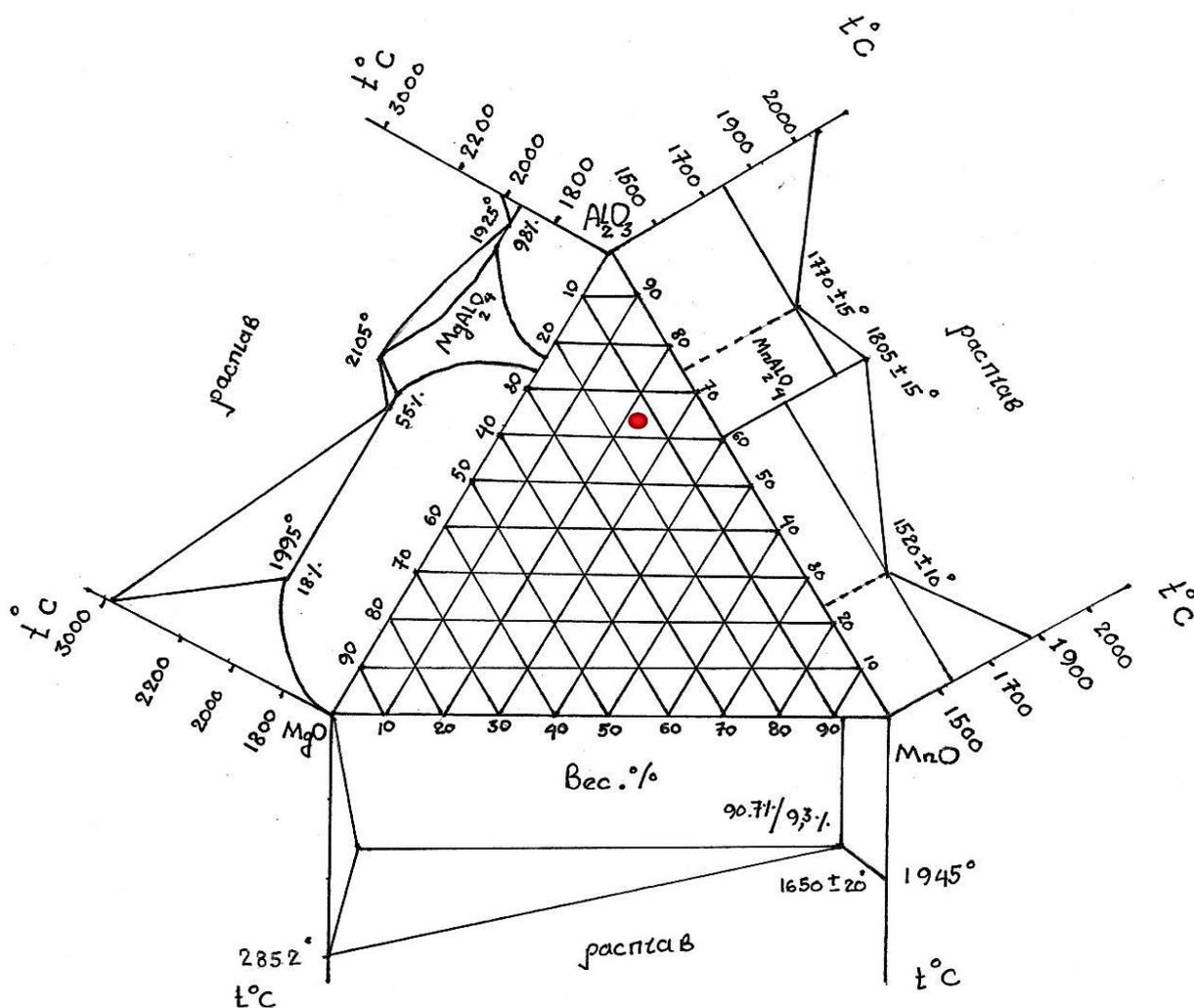


Рис 4.1. Диаграмма состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$

Основными кристаллическими фазами в этой системе являются алюмомагнезиальная шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, содержащая Al_2O_3 – 78,2% и MgO – 21,8%, алюмомарганцевая шпинель, содержащая Al_2O_3 – 58,95% и MnO – 41,05%.

Между этими двумя шпинелями при соотношении 1:1 существует эвтектика, температура плавления которой составляет $1505\pm 10^\circ\text{C}$. В шпинелях, кристаллизующихся из эвтектического расплава, соотношение оксидов в тройной системе будет следующим, % мас.: Al_2O_3 – 68,58; MgO – 10,9; MnO – 20,52.

Получаемый при обжиге эвтектический расплав, располагающийся по границам зерен ЭПК, при определенном количестве должен способствовать спеканию при сравнительно низкой температуре. При охлаждении расплав кристаллизуется, образуя шпинели — алюмомагнезиальную и алюмомарганцевую.

Для синтеза шпинелей $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ использовали углекислый марганец, углекислый магний и гидроксид алюминия. Исходные компоненты в стехиометрическом соотношении с учетом потерь при прокаливании смешивали в тефлоновом барабане на планетарной мельнице в этаноле в течение 60 мин. После высушивания порошки прокаливали при 1200°C в течение 1 ч для синтеза шпинелей, которые затем измельчали в планетарной мельнице корундовыми шарами в этаноле в течение 40 мин. Затем высокодисперсные порошки шпинелей смешивали в соотношении 1:1 на планетарной мельнице.

В качестве исходного материала использовали электроплавленный корунд марки F – 1000, распределение частиц которого и фото частиц, приведены на рис 3.1.1.

Цель данной главы – определение возможности получения плотной керамики с использованием электрокорунда с добавкой эвтектического состава, содержащего оксид марганца, в данном случае, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$.

Электрокорунд смешивали и механоактивировали с порошком добавки, состоящей из смеси порошков шпинелей, вводимой в количестве 1, 3, 5, 7, 10, 15 % мас., в тефлоновых барабанах в этаноле в течение 40 мин с корундовыми шарами в планетарной мельнице. Соотношение порошка шихты, корундовых

шаров и этанол составляло 1:4:4. 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 с 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 2 ч. Полученные результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

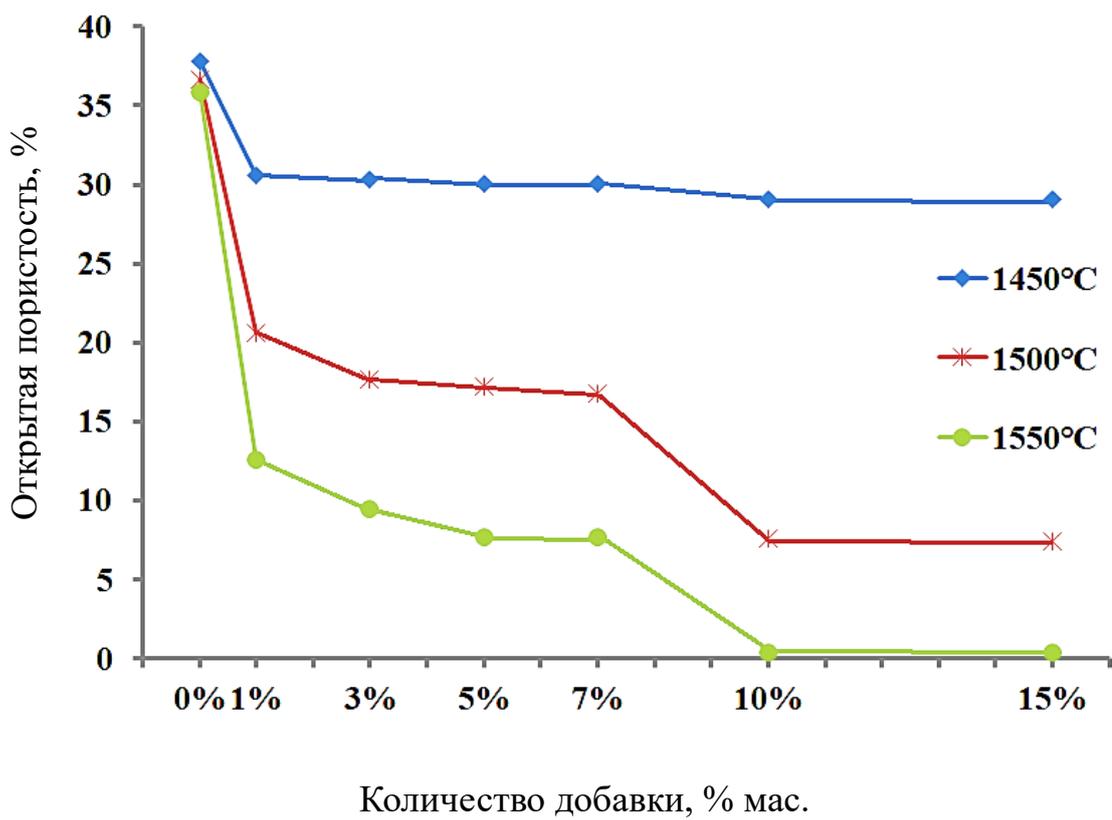
Температуры обжига (°С)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига (г/см ³)	Линейная усадка, Δl/l (%)	Плотность после обжига (г/см ³)	Пористость (%)	Прочность (МПа)
1450°С	0	2,28	1,0	2,43	37,83	19±10
	1	2,26	3	2,76	30.55	67±10
	3	2,41	3	2,77	30.29	68±10
	5	2,43	3	3,78	30.07	73±10
	7	2,37	3	2,78	30.06	78±10
	10	2,35	4	2,8	29.08	86±10
	15	2,35	4	2,8	29.04	87±10
1500°С	0	2,22	1,5	2,46	36,64	23±10
	1	2,34	7,4	3,12	20.61	121±10
	3	2,22	8,6	3,23	17.65	126±10
	5	2,33	8,6	3,25	17.18	128±10
	7	2,41	8,8	3,26	16.75	135±10
	10	2,30	10,9	3,57	7.59	152±10
	15	2,30	11,5	3,58	7.46	174±10
1550°С	0	2,21	1,8	2,55	35,84	48±10
	1	2,34	10,1	3,42	12.62	160±10
	3	2,34	10,8	3,52	9.47	183±10
	5	2,29	11,1	3,56	7.66	191±10

	7	2,30	11,1	3,61	7.65	191±10
	10	2,39	13,1	3,81	0.38	203±10
	15	2,29	13,6	3,82	0.37	211±10

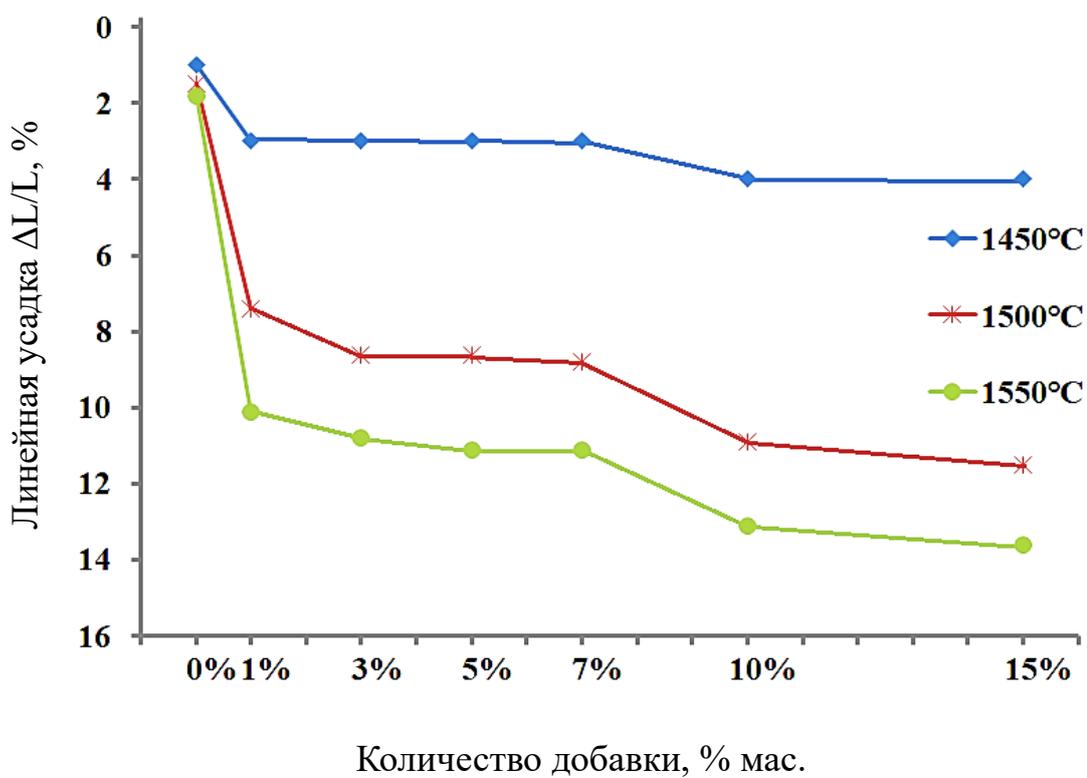
После обжига при 1450°С пористость всех образцов находится на уровне 30 %, усадка 3–4 %; прочность сравнительно невысокая. После обжига при 1500°С показатели спекания образцов существенно улучшаются. При содержании добавки 10–15 % мас. усадка составляет ~ 11 %, пористость снижается до 7,5 %, плотность 3,58 г/см³, предел прочности при изгибе 175 МПа.

После обжига при 1550°С образцы композиционной керамики при содержании добавки 10 – 15 % мас. имеют практически нулевую открытую пористость при плотности 3,82 г/см³. Предел прочности при изгибе достигает 211 МПа.

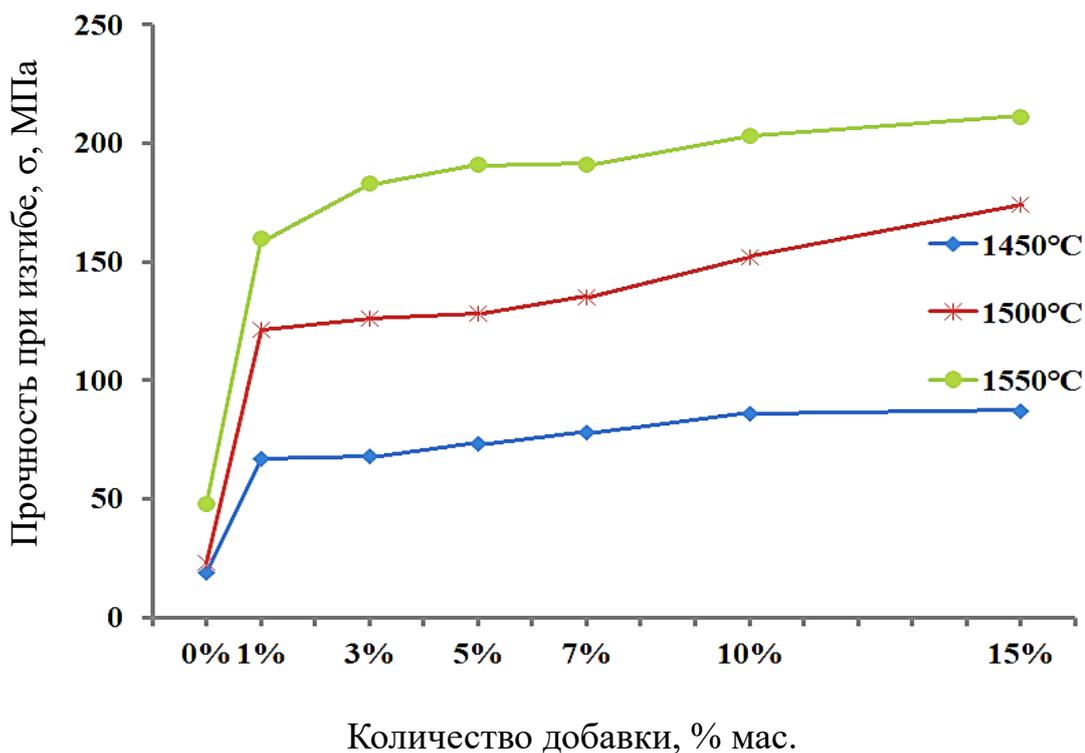
По-видимому, образующийся при температуре обжига 1550°С эвтектический расплав хорошо смачивает поверхность зерен электрокорунда и обеспечивает уплотнение материала за счет действия сил поверхностного натяжения жидкой фазы. Для наглядности на рис. 4.2 показано изменение усадки, открытой пористости и прочности образцов композиционной керамики в зависимости от количества вводимой добавки и температуры обжига.



(a)



(б)



(в)

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, °С).

Микроструктура показана на рис. 4.3. Её 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.

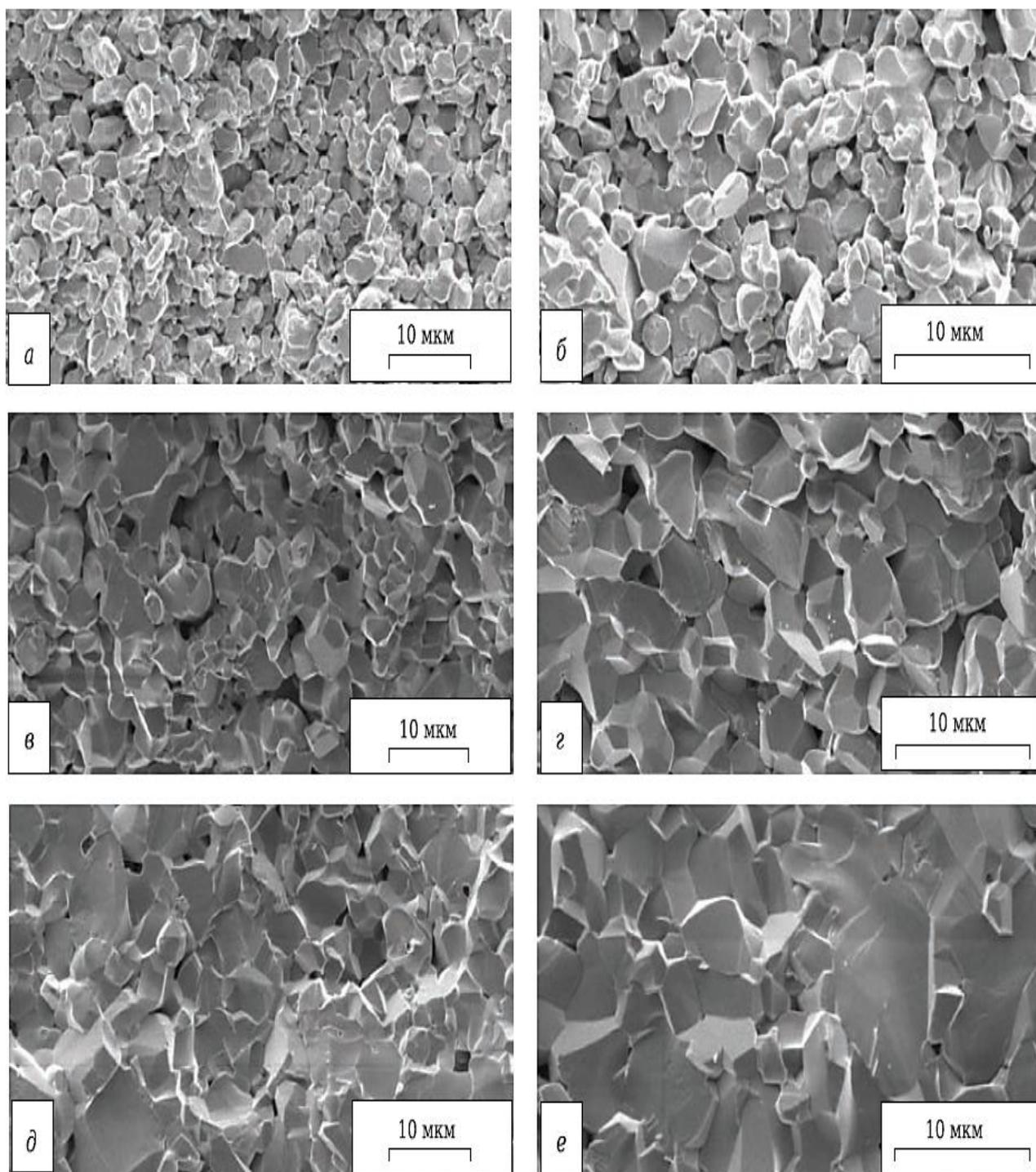


Рис. 4.3. Микроструктура образцов чистого корунда (*а, б*) и композиционных керамических образцов с содержанием добавки 3% (*в, з*) и 15 % (*д, е*), (*а, в, д*) температура обжига – 1500°C, (*б, з, е*) – 1550°C.

Механизм уплотнения композиционных образцов оказывается сочетающий твердофазное и жидкофазное спекание. При температуре обжига 1450°C имеет место небольшое снижение пористости, возможно, за счет твердофазного

уплотнения порошка вводимой добавки, что может приводить лишь к очень небольшому стягиванию зерен ЭПК.

При температуре обжига 1500°C изменение пористости значительное, возможно, при этой температуре вводу очень высокой дисперсности добавки начинается переход ее в пластичное состояние, что способствует резкому уплотнению, особенно при введении 10 – 15% масс добавки. По сравнению с 7 % мас. пористость снижается срезом на 10%.

При температуре обжига 1550°C имеет место постепенное снижение пористости при введении добавки в пределах 1 – 7%. 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 количество добавки и температура обжига 1550°C обеспечивает получение керамики практически с нулевой пористостью.

Обращает на себе внимание результаты изменения пористости и усадки образцов при введении в состав композиции всего 1% масс добавки. При всех температурах обжига наблюдается резкое увеличение усадки и уменьшение пористости. Не очень понятно, с чем связано такое поведение образцов.

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.

Далее, при введении добавки от 1 % мас до 15% мас усадки при 1500°C и 1550°C изменяется всего на 4%, а пористость уменьшается на 12%, при этом резкое уменьшение пористости наблюдается при введении 10% мас добавки, хотя усадки увеличивается всего на 2%.

Такое сложное поведение образцов по изменению усадки и пористости возможно, обусловлено действием особенно, при обжиге при 1500°C и 1550°C твердофазного и размягчающейся добавки и переходящий затем в расплав, который заполняет поры [96, 97].

Выводы

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 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{MnO}$), обеспечивающих спекание по жидкофазному механизму. Полученная керамика характеризуется плотностью $3,82 \text{ г/см}^3$ при открытой пористости около $0,4 \%$ и пределе прочности при изгибе $200\text{--}220 \text{ МПа}$.

ГЛАВА 5. КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ В СИСТЕМАХ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

В настоящее время керамические материалы находят широкое применение в области высоких технологий с композитной структурой, которые сочетают два или более компонентов для повышения термомеханических свойств (прочность, трещиностойкость, твёрдость и т. д.). Важнейшим обстоятельством в производстве плотной корундовой керамики в современных условиях является использование эвтектических добавок для получения высокого уровня их свойств при пониженной температуре спекания. Для получения высокоплотной композиционной корундовой керамики широко применяют добавки эвтектических составов в двойных и тройных оксидных системах.

Раздел 5.1. Влияние содержания добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ и температуры обжига на уплотнение и свойства композиционной керамики на основе электроплавленного корунда.

В данной раздел 5.1 приведены результаты изучения влияния на процессы уплотнения, фазообразования и упрочнения композиционной керамики на основе электроплавленного корунда при спекании в воздушной среде количества эвтектической добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ (рис 5.1.1).

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ имеет значение для технологии получения различных огнеупоров, специальных керамических изделий, стеклокристаллических материалов. Виды керамических материалов, производимых в этой системе, включают магнезиальные огнеупоры, форстеритовую керамику, специальные синтетические соединения с низкими диэлектрическими потерями и кордиритовую керамику.

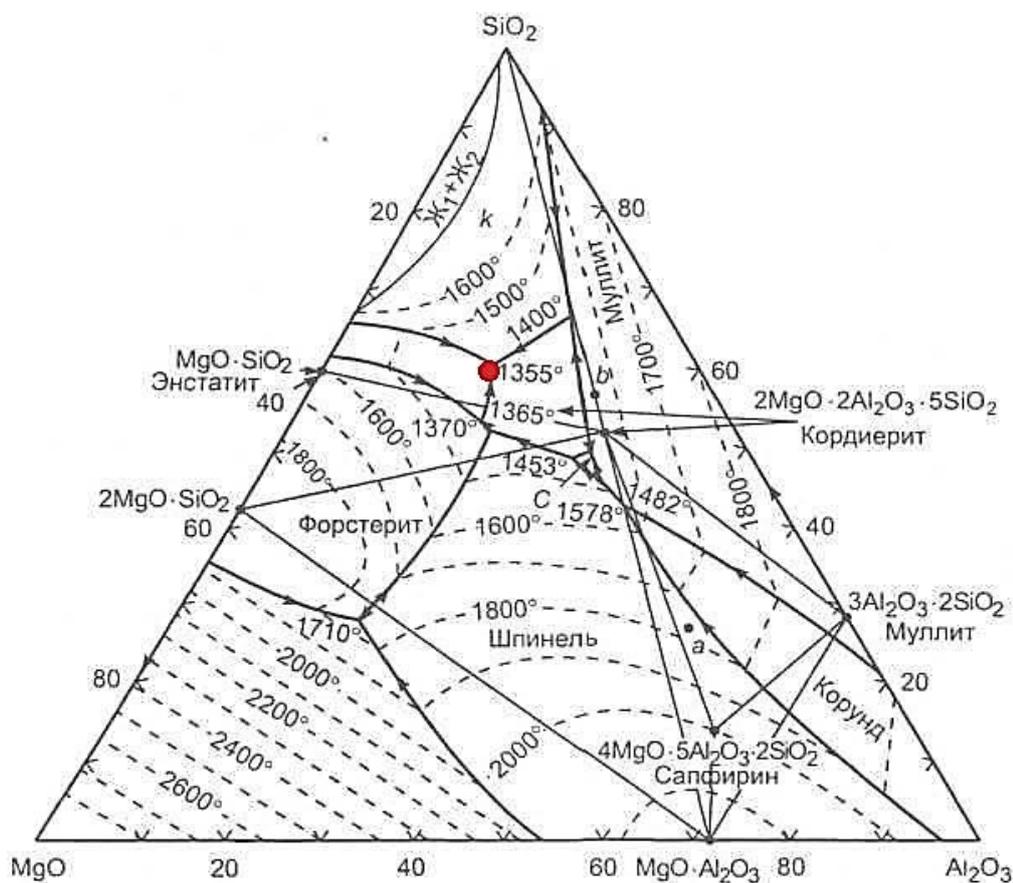


Рис 5.1.1. Диаграмма состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$

При любых соотношениях окислов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ первичным продуктом реакции является магнезиальная шпинель MgAl_2O_4 , взаимодействие которой с кремнеземом приводит к образованию сапфирина или кордиерита в зависимости от состава исходной смеси. Поэтому в этой системе существуют несколько бинарных соединений, а также два тройных соединения - кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ и сапфирин $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Кордиеритовая керамика имеет ценные технические свойства, в частности, весьма низкий коэффициент термического расширения и соответственно хорошую термостойкость. Кордиеритовая керамика используется не только для чистых кордиеритовых изделий, но и в качестве добавок кордиерита для спекания керамических материалов, особенно, на основе корунда. Вторым обозначенным на диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ тройным соединени-

ем является сапфирин $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Это соединение плавится incongruently при 1475°C , разлагаясь на жидкость и шпинель.

С точки зрения полиморфных превращений и образования самых разнообразных твердых растворов система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ является довольно сложной. Одновременно эту систему можно рассматривать как сравнительно простую с точки зрения синтеза материалов с различными свойствами, так как для их изготовления можно использовать простые и доступные исходные компоненты.

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°C и содержит компоненты MgO и SiO_2 , которые благоприятно влияют на процесс спекания оксида алюминия.

Для получения порошка добавки в качестве исходных материалов использовали $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgCO}_3\cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ и аморфный SiO_2 . Компоненты с учетом потерь при прокаливании смешивали в соответствии с составом эвтектики в тefлоновых барабанах в этиловом спирте на планетарной мельнице в течение 40 мин.

После высушивания порошки прокаливали при 1200°C с выдержкой 1 час для синтеза соединений в эвтектическом составе. После синтеза порошки подвергали измельчению на планетарной мельнице в тefлоновых барабанах корундовыми шарами в среде этанола в течение 40 мин.

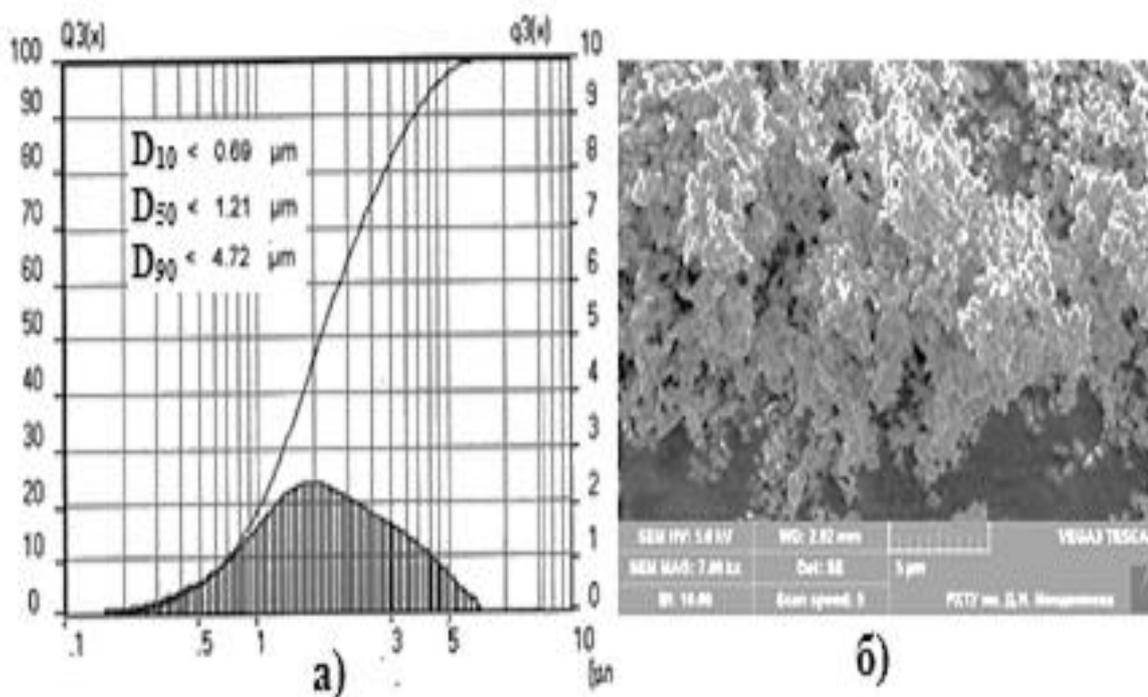
На рис. 3.1.1 приведена структура исходного порошка белого электрокорунда марки F – 1000 и кривая распределения частиц порошка по размеру. Видно, что исходный материал представляет собой полидисперсную смесь из частиц (монокристаллов) размером $d = 6 - 12$ мкм и микрочастиц $d < 3$ мкм.

Для исследования спекания заготовок композиционной керамики на основе электроплавленного корунда использовали гомогенизированную в планетарной мельнице смесь порошков электроплавленного корунда и эвтектической добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ в весовом соотношении 1, 3, 5 и 7 % мас.

добавки. Гомогенизация в планетарной мельнице позволяет, во-первых, равномерно перемешать исходные компоненты, во-вторых, повысить их реакционную способность. Относительная плотность образцов заготовок после прессования составляла более 55%.

На рис. 5.1.2 приведена структура порошка эвтектической добавки (рис. 5.1.2 б), кривая распределения субмикронных частиц порошка добавки по размеру (рис. 5.1.2 а) и композитная шихта после смешения-гомогенизации в планетарной мельнице (рис. 5.1.2 в, г).

Видно, 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 $4 \text{ м}^2/\text{г}$.



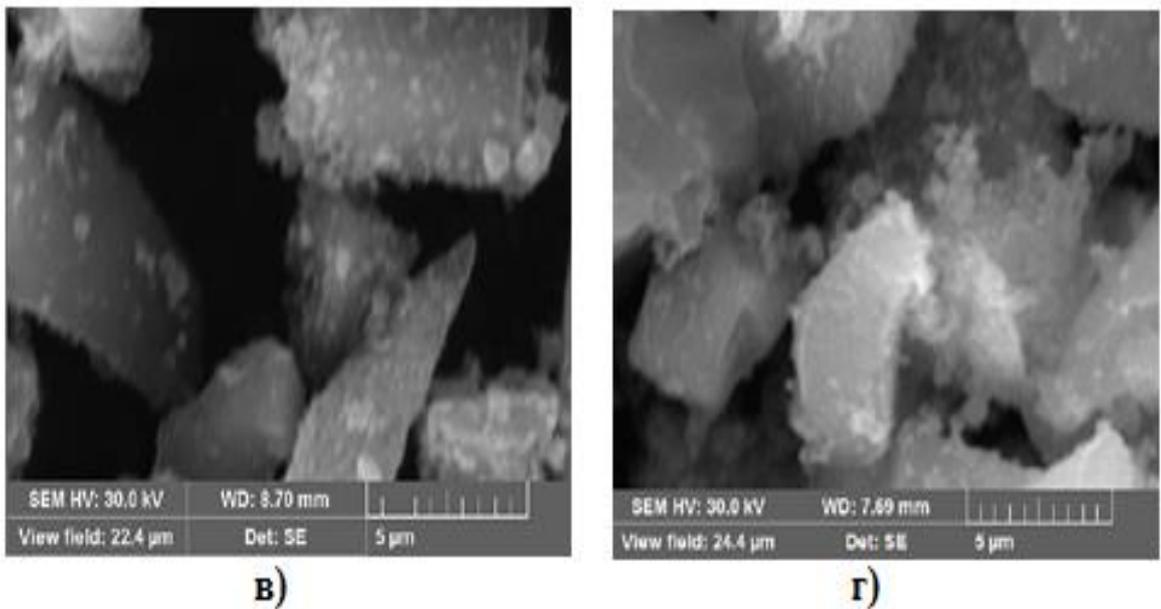


Рис. 5.1.2. Распределение частиц по размерам эвтектической добавки (а); микроструктура порошка (РЭМ) эвтектической добавки после синтеза (б); микроструктура (РЭМ) композитной шихты с 1% добавки (в) и микроструктура (РЭМ) композитной шихты с 7% добавки (г).

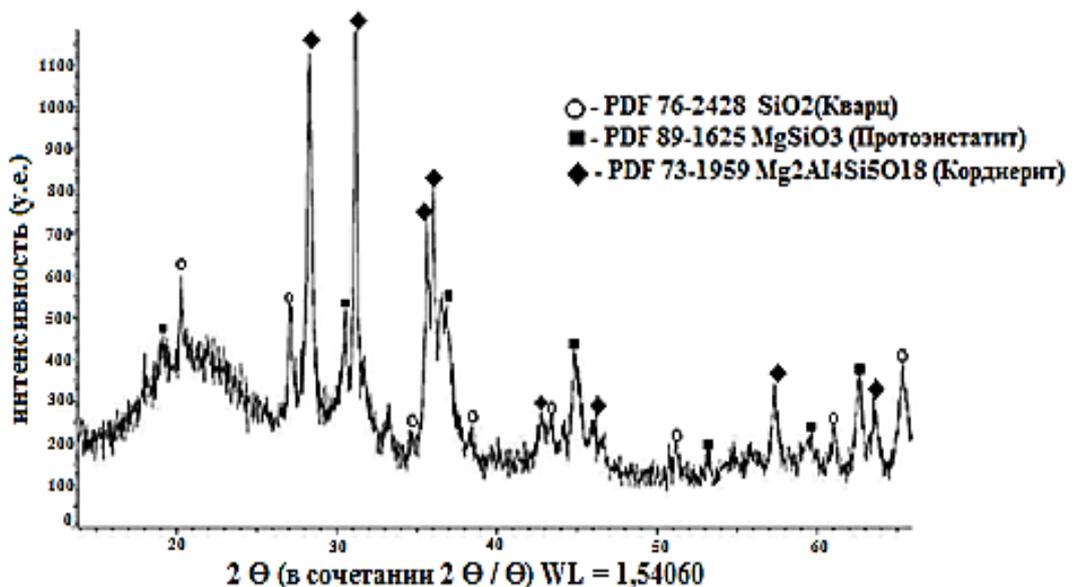


Рис. 5.1.3. Рентгенограмма порошка эвтектического состава в системе Al_2O_3 - MgO - SiO_2

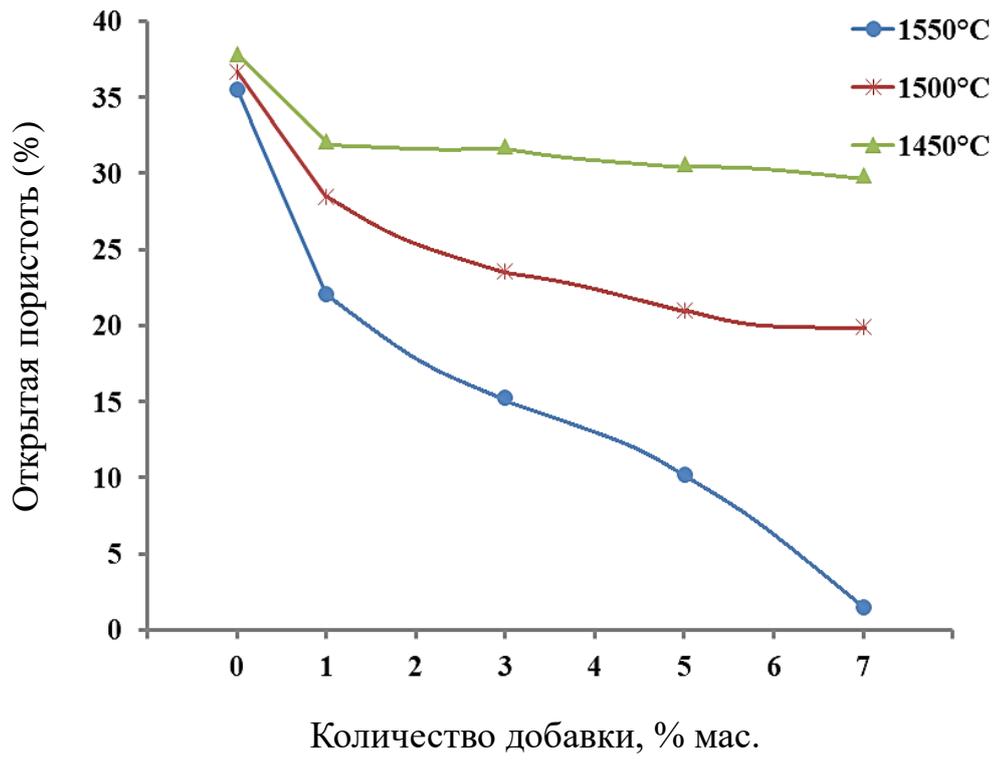
На рис. 5.1.3 представлена рентгенограмма порошка добавки после синтеза при температуре $1200^{\circ}C$. Согласно рентгенофазовому анализу фазовый со-

став эвтектической добавки кордиерит ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), кварц (SiO_2) и протоэн-статит ($MgSiO_3$).

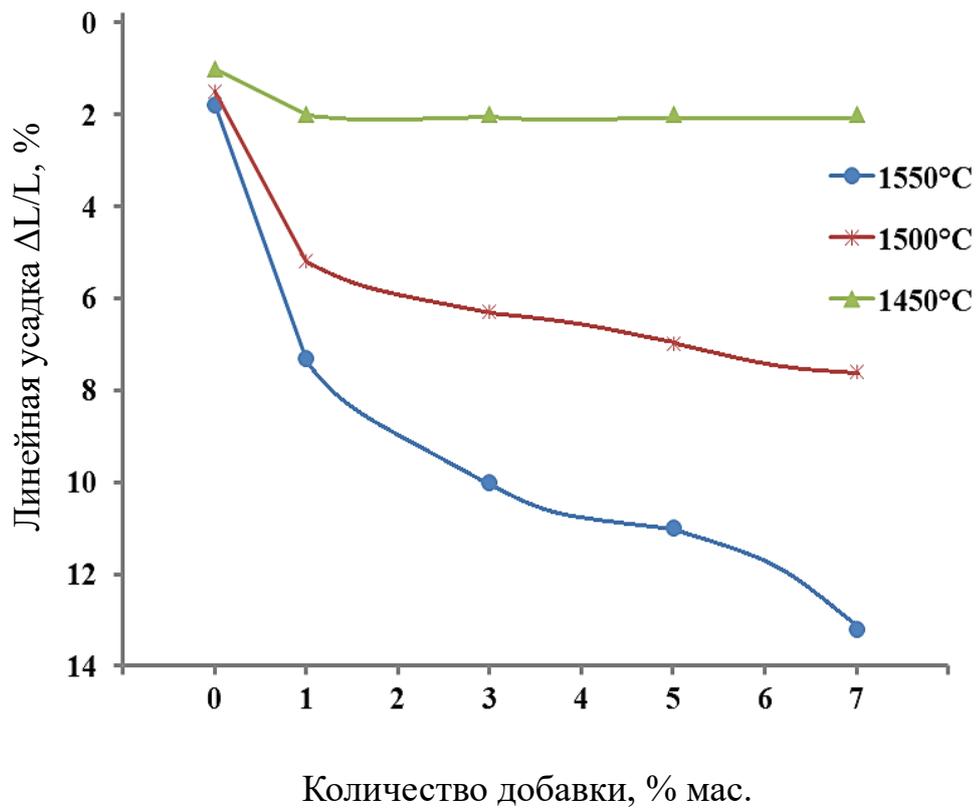
Образцы в виде дисков размерами 20x5 мм и балочек размерами 40x6x4 мм прессовали на связке из поливинилового спирта при давлении 100 МПа. Образцы обжигали при 1450°C, 1500°C, 1550°C в печи с хромитлантановыми нагревателями. Результаты спекания заготовок композитного материала на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой в системе Al_2O_3 - MgO - SiO_2 представлены в таблице 5.1.1 и на рис 5.1.4.

Таблица 5.1.1

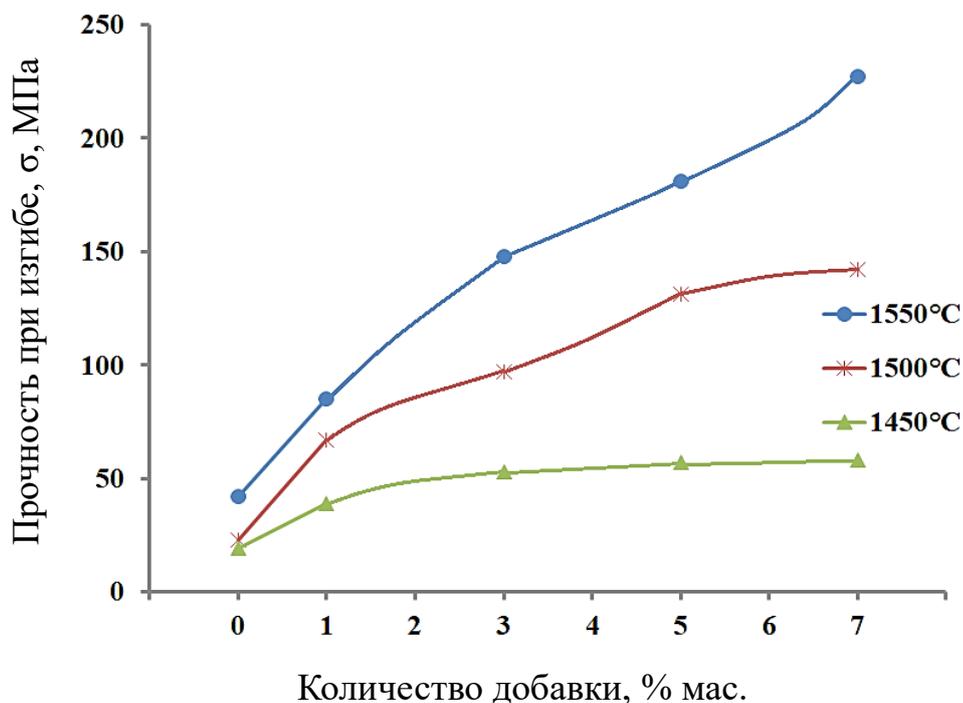
Температуры обжига (°C)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига ($г/см^3$)	Линейная усадка, $\Delta l/l$ (%)	Плотность после обжига ($г/см^3$)	Пористость (%)	Прочность (МПа)
1450°C	0	2,28	1	2,43	37,83	19
	1	2,29	2	2,65	32,14	39
	3	2,33	2	2,65	31,78	53
	5	2,33	2	2,66	30,61	57
	7	2,33	2	2,67	29,85	58
1500°C	0	2,22	1,5	2,46	36,64	23
	1	2,25	5,2	2,77	28,44	67
	3	2,28	6,3	2,92	23,60	97
	5	2,29	7	2,97	20,96	131
	7	2,29	7,6	3,01	19,91	142
1550°C	0	2,29	1,8	2,49	35,84	42
	1	2.19	7,3	3	22,09	85
	3	2.25	10	3,2	15,26	148
	5	2.30	11	3,32	10,17	181
	7	2.31	13,2	3,46	1,49	227



(a)



(б)



(в)

Рис 5.1.4. Изменение пористости (а), линейной усадки (б) и прочности при изгибе (в) образцов композиционной керамики в зависимости от содержания добавки и температуры обжига

Как видно из данных таблицы 5.1.1, пористость образцов снижается при повышении, как температуры, так и увеличении количества эвтектической добавки. Однако при температуре спекания 1450°C пористость практически не снижается, некоторое увеличение плотности обусловлено изменением фазового состава – увеличивается содержание кордиерита, имеющего большую плотность. 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 %).

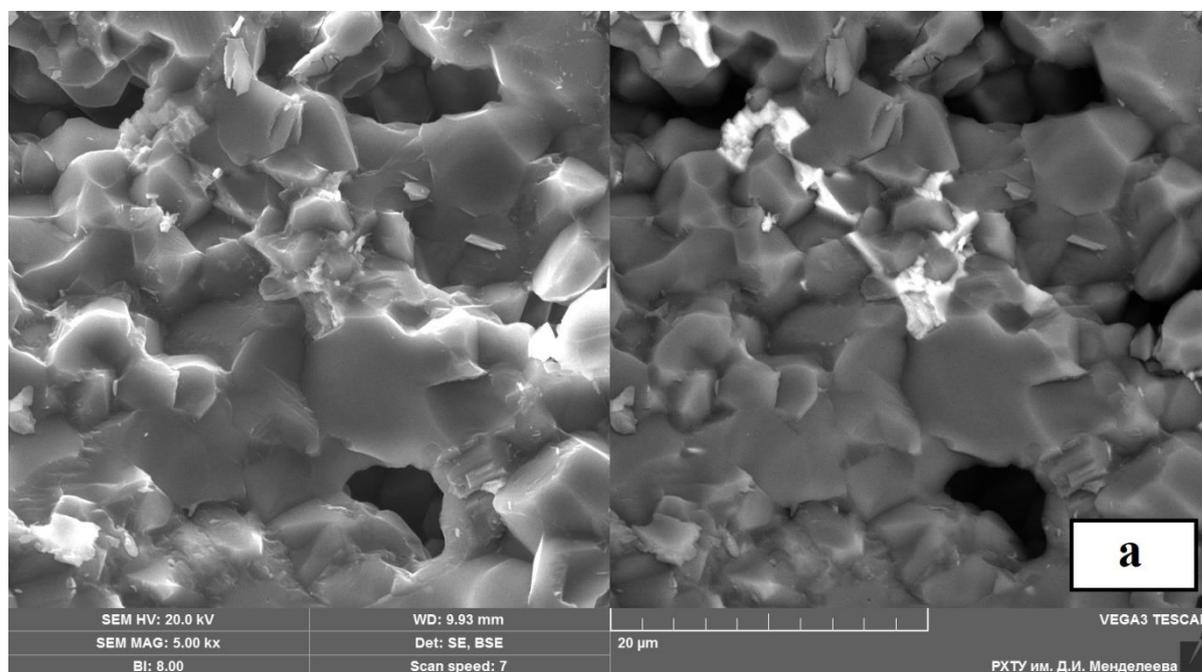
Для уточнения влияния добавки на уплотнение и упрочнение была приготовлена вторая партия образцов, содержащих 10 и 15% мас эвтектической добавки. Образцы были обожжены при 1550°C выдержкой 2 ч. Полученные результаты приведены в таблице 5.1.2.

Таблица 5.1.2

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

Микроструктура образцов, спеченных при 1550°С 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 ламеллярного строения, эвтектическая добавка имеет упорядоченное распределение вокруг зерен электроплавленного корунда, стягивая их в плотный каркас.



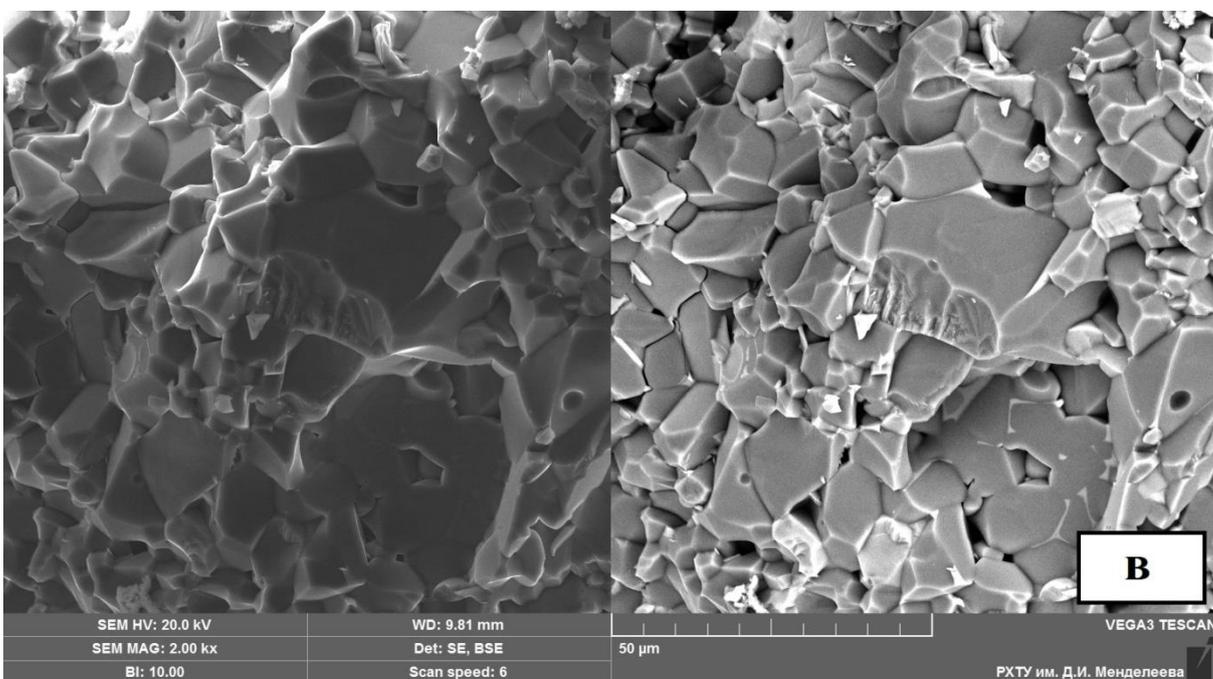
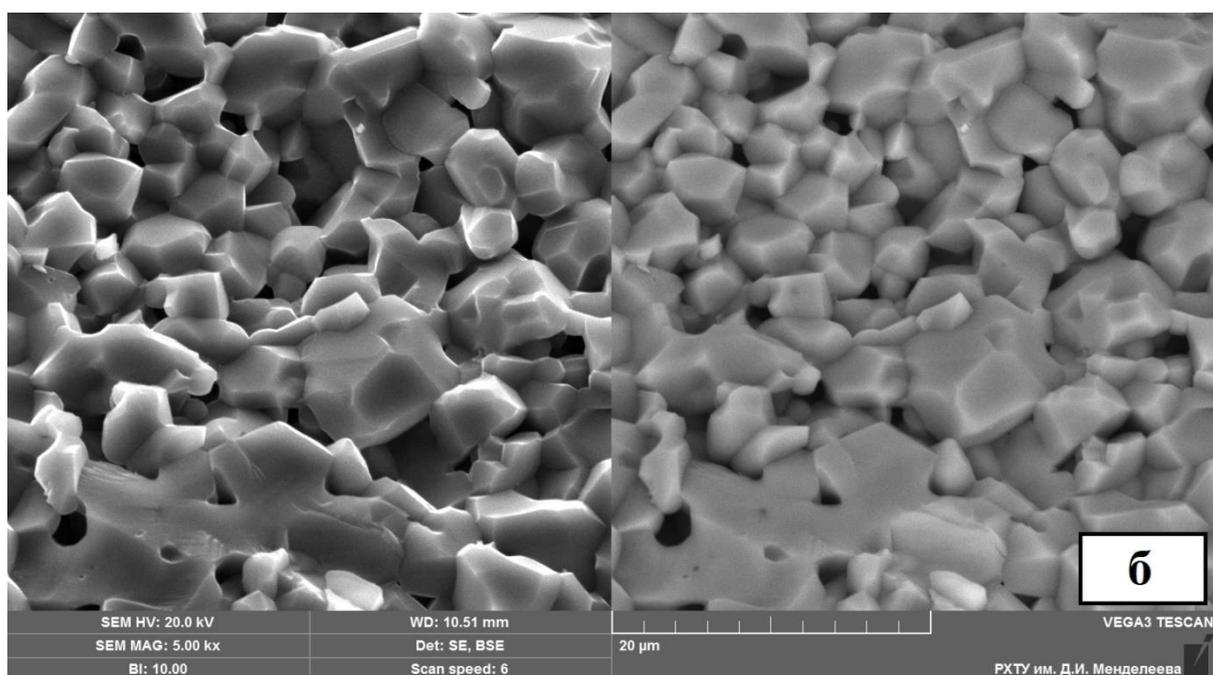


Рис. 5.1.5. Микроструктура (РЭМ) образцов после спекания при 1550°C а) – количество эвтектической добавки 1%; б) – 7 %; в) – 15 % мас.

При применении в качестве добавки эвтектической состав в оксидной системе Al_2O_3 - MgO - SiO_2 в зависимости от количества добавки и температуры обжига наблюдается практически одинаковый характер изменения усадки и пористости.

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.

При рассмотрении полученных результатов можно полагать, что при обжиге образцов при 1550°C с увеличением количества добавки постепенно увеличивается количество образующегося расплава. Ввиду большого количества SiO₂ в составе добавки вязкость расплава постепенно уменьшается с увеличением температуры спекания и количества расплава, о чем свидетельствуют постепенное увеличение усадки и уменьшение пористости.

Использование различных режимов спекания показало (см. таблицы), что для достижения наилучших механических свойств требуется температура спекания 1550°C и 15 масс % эвтектической добавки. Материал, изготовленный по этому режиму, имеет минимальную открытую пористость (0,12 %) и прочность при изгибе 330 МПа. Такую прочность имеет корундовая керамика, изготовленная с применением глинозёма. Это самое большое значение прочности с используемой добавкой кроме образцов с дополнительным введением ЧСДЦ [98, 99].

Выводы

Исследован процесс спекания заготовок композитной керамики на основе электроплавленного корунда и эвтектической добавки в системе Al₂O₃–MgO–SiO₂ на свойства получаемых материалов. С использованием разработанного процесса получены композитные материалы на основе электроплавленного корунда.

Установлено, что при содержании эвтектической добавки в количестве 15 % мас. спекание порошка электроплавленного корунда осуществляется более

успешно при прочих равных условиях, получаемые образцы отличаются более низкой пористостью и более высокими значениями прочности при изгибе. 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. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ получена впервые и может быть использована в различных областях техники наряду с корундовой керамикой, изготовленной из глинозёма.

Раздел 5.2. Влияние содержания добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, вводимой в разном количестве, на уплотнение и упрочнение композиционной керамики на основе электроплавленного корунда.

Рассматриваемая система имеет в своем составе SiO_2 , который содержит в предыдущей системе и может влиять на свойства расплава и соответственно на процесс спекания заготовок композита.

Диаграмма состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ представлена на рис 5.2.1.

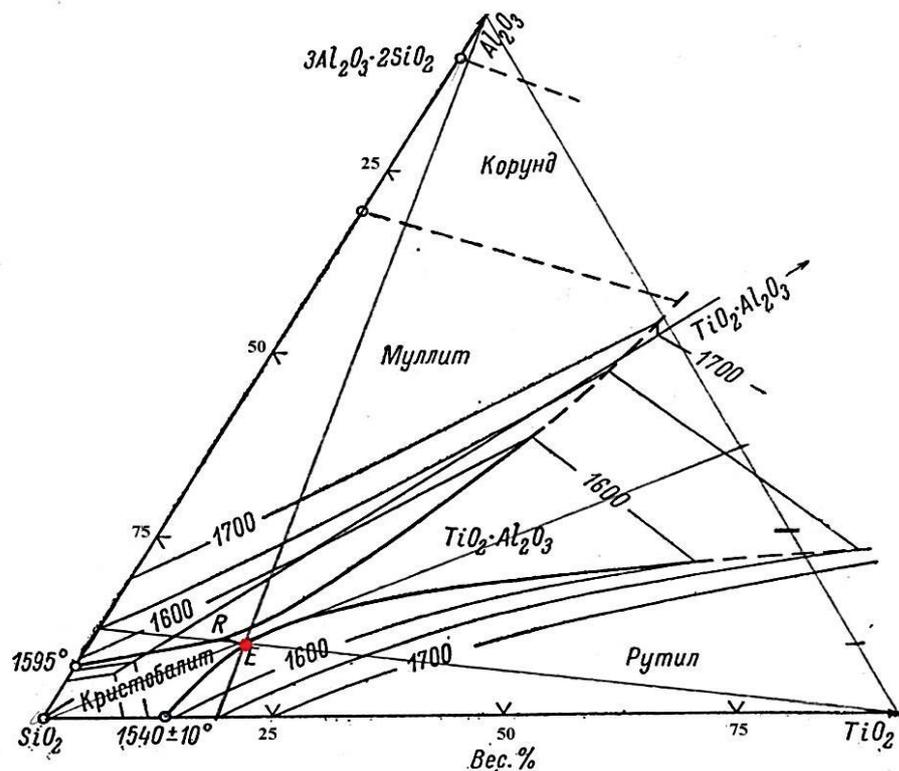


Рис 5.2.1. Диаграмма состояния в системе Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2

В диаграмме точка (E) представляет тройную эвтектику, в которой находятся в равновесии кристобалит, TiO_2 , 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 . Существует в этой системе еще одна тройная эвтектика, состав которой лишь немного обжигается по составу Al_2O_3 и TiO_2 , а SiO_2 содержит в таком же количестве 79,4 % мас. Температура образования расплава в этой эвтектики 1480°C .

Следует обратить внимание, что температура образования эвтектического расплава довольно высокая, кроме этого содержание SiO_2 составляет около 80 % мас. При таком большом количестве SiO_2 в расплаве стекло вязкость расплава всегда характеризуется высокими значениями. Все это может отразиться на спекании заготовок из ЭПК с добавками этих эвтектик.

В качестве добавки использовали порошки эвтектики с температурой плавления 1470°C . Для приготовления порошка добавки использовали гидроксид алюминия - $\text{Al}(\text{OH})_3$, диоксид титана - TiO_2 в форме рутила, аморфный кремнезём - SiO_2 .

Исходные материалы в соответствии с составом с учетом потери при прокаливании смешивали на планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в этиловом спирте корундовыми шарами в течение 40 мин. После высушивания, порошки прокаливали при температуре 1200°C с выдержкой 1 час и затем подвергали измельчению на планетарной мельнице в тефлоновых барабанах корундовыми шарами в среде этанола в течение 40 мин. Порошки представляют высокодисперсную систему с размерами частиц менее 1 мкм.

В качестве основного исходного материала использовали белый электрокорунд марки F – 1000 с размером зерен 10 мкм. Кривая распределения зерен по размеру к фото зерен приведены на рис 3.1.1.

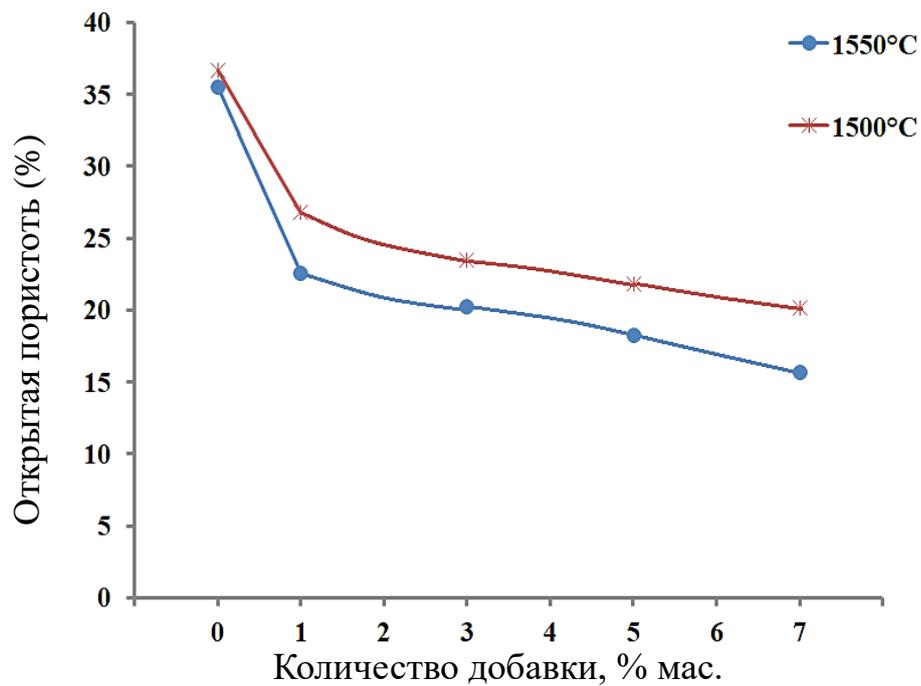
Электрокорунд смешивали с порошком эвтектической добавки, которую вводили в количестве 1, 3, 5 и 7 % мас., на планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в среде этанола корундовыми шарами в течение 40 мин.

Образцы в виде дисков размерами 20x5 мм и балочек размерами 40x6x4 мм прессовали на связке из поливинилового спирта при давлении 100 МПа. Образцы обжигали при 1500°C и 1550°C в печи с хромитлантановыми нагревателями. Получение результаты приведены в таблице 5.2.1 и рис 5.2.2.

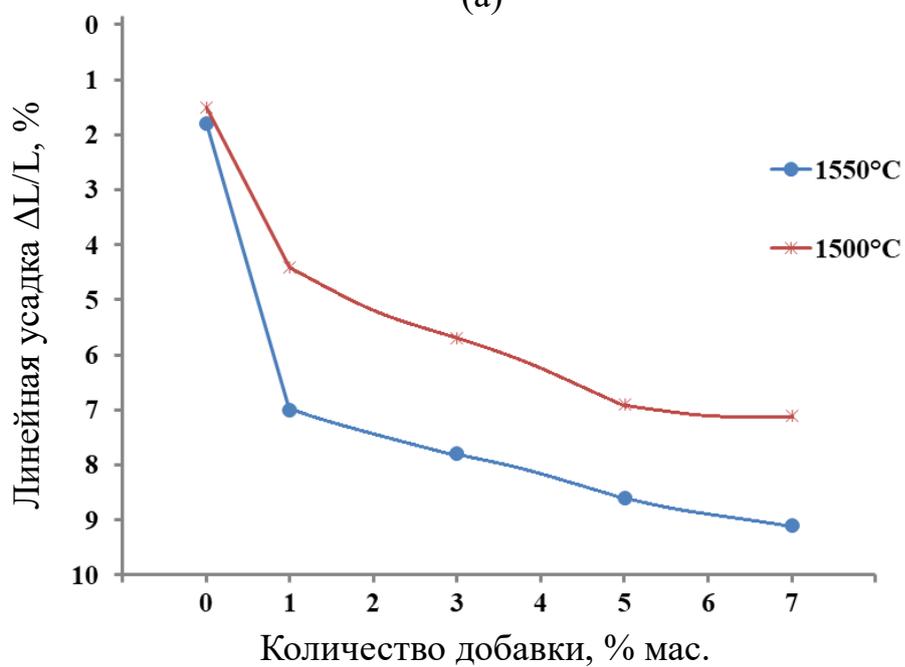
Таблица 5.2.1

Температуры обжига (°C)	Содержание добавки (%)	Плотность до обжига (г/см ³)	Линейная усадка, Δl/l (%)	Плотность после обжига (г/см ³)	Пористость (%)	Прочность (МПа)
1500°C	0	2,22	1,5	2,46	36,6	23
	1	2,32	4,4	2,89	26,8	71
	3	2,33	5,7	2,93	23,4	87
	5	2,33	6,9	2,95	21,8	94
	7	2,34	7,1	3,04	20,1	96
	0	2,29	1,8	2,49	35,8	42
	1	2,32	7	3,00	22,6	86

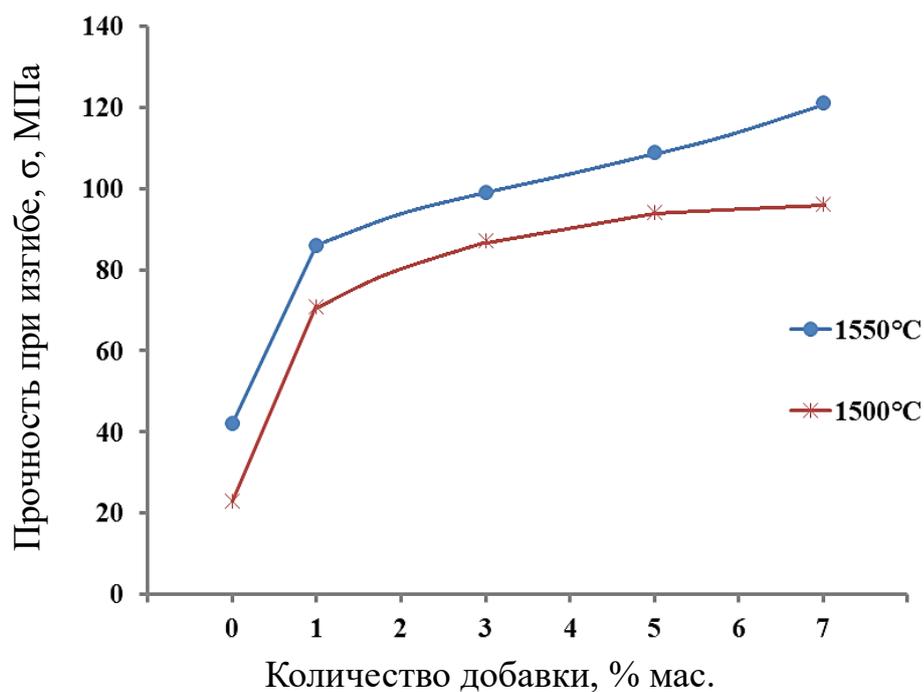
1550°C	3	2,34	7,8	3,07	20,2	99
	5	2,35	8,6	3,18	18,2	109
	7	2,37	9,1	3,24	15,6	121



(a)



(б)



(б)

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

Результаты по спекании 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%. Увеличение количества добавки и повышение температура обжига считаем нецелесообразным, так как это композиция не имеет никаких преимуществ через композитам с добавкой эвтектики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO- SiO}_2$, для которого получены пористость, близкая к нулю, и высокая прочность. Потому больше никаких исследований с добавкой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ не проводили.

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

Плотная корундовая керамика по сравнению со всеми другими оксидными материалами наиболее широко используется во многих областях техники. Применение корундовой керамики обусловлено высокими физико-механическими, термическими и электрофизическими свойствами. Наиболее высокими свойствами обладает корундовая керамика с беспористой мелкокристаллической микроструктурой с размером кристаллов на уровне 3 – 5 мкм.

Все корундовые материалы обязательно содержат добавки, которые позволяют регулировать температуру спекания, формирование структуры, что определяет свойства керамики.

В последние годы для снижения температуры спекания стали применять субмикронные порошки добавок эвтектических составов оксидных систем. Эти добавки имеют различные составы и разные температуры образования эвтектического расплава. Вводимые в сравнительно небольших количествах 2 – 5 % мас. добавки за счет образования расплава обеспечивают спекание керамики по жидко-фазному механизму. При этом, как правило, температура спекания не превышает 1600°C, расплав распределяется на поверхности частиц оксида алюминия в виде тонких пленок, обеспечивая стягивание частиц в плотную упаковку. При охлаждении расплав кристаллизуется в виде дисперсных фаз, в результате получается плотная керамика с равнокристаллитной структурой и высокими физико-механическими свойствами. Все виды плотной корундовой керамики изготавливаются с использованием различных видов глинозема, измельченных до высокой дисперсности вместе с добавками.

Для повышения прочности корундовой керамики совместно с добавками эвтектических составов вводят нанопорошок частично стабилизированного диоксида циркония в количестве до 20 – 30 % мас.. При температуре спекания 1450 –

1500°С керамика с некоторыми добавками достигает прочности при изгибе до 500 – 600 МПа.

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 и исследованию некоторых свойств полученных образцов (плотность, пористость, прочность при изгибе, микротвердость).

В качестве объектов исследования использовали порошок белого электрокорунда(ЭПК) марки F-1000 со средним размером частиц 10 мкм, микроструктура порошка электрокорунда представлена на рисунке 6.1. Нанопорошок диоксида циркония состава 94,64мас.% ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) получали методом обратного гетерофазного осаждения в среде гидроксида аммония с последующей термической обработкой, эвтектическую добавку состава 30 мас.% Al_2O_3 – 53 мас.% TiO_2 – 17 мас.% MnO получали методом термолиза гомогенной шихты $Al(OH)_3$, квалификации ХЧ, $Mn(CO_3)$ основной, квалификации ХЧ и TiO_2 в форме рутила, квалификации ХЧ(с учетом потерь при прокаливании). Температура образования расплава – 1390°С.

В экспериментах использовали составы ЭПК + 10, 20, 30 мас.% ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) + 2 и 5 мас.% эвтектической добавки в системе Al_2O_3 - TiO_2 - MnO . Смеси были получены перемешиванием исходных порошков на планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в спирте в течение 40 мин при соотношении материал : шары : этанол 1:4:4 (диаметр шаров – 8 мм, материал шаров – диоксид циркония).

Холодным одноосным прессованием при давлении 100 МПа изготавливались образцы в форме дисков размерами 20x5мм и балочек размерами 40x6x4мм. Режимы спекания варьировались: температура — от 1450 до 1550°С, время выдержки при спекании составляла 2 часа.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с точностью $\pm 0,01$ г/см³. Механические исследования выполняли на шлифованных образцах балочек. Поверхность образцов шлифовали с помощью алмазных порошков. Испытания выполняли на специализированной испытательной машине. Микроструктуру спеченных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 Tescan (Словения). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981Н (ГОСТ 9450-76).

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.

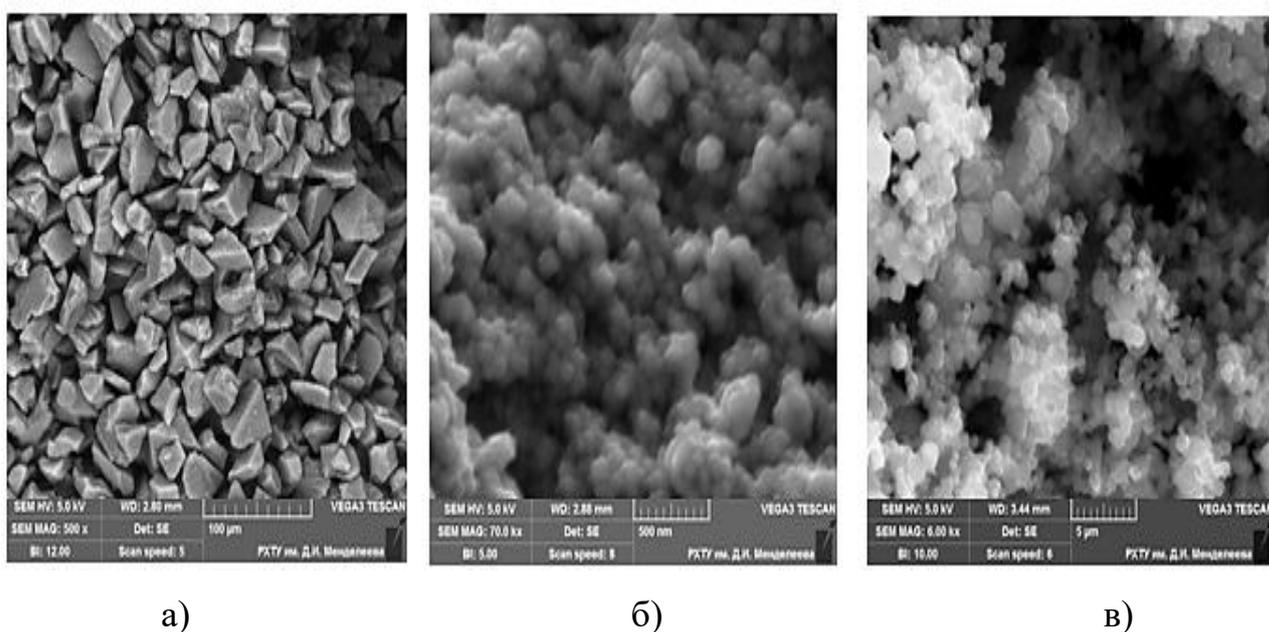


Рис. 6.1. Микроструктура РЭМ исходных порошков а) – электроплавленный корунд марки F-1000; б) – ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3); в) – эвтектическая добавка $Al_2O_3-TiO_2-MnO$.

Порошки смешивали в различном весовом соотношении ЭПК/ ZrO_2 /эвтектика, исследуемые составы представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Соотношение исходных компонентов композитной шихте

Состав	ЭПК, %	ZrO_2 (3,0моль% 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. Как видно из этих данных, что наиболее высокие значения прочности достигаются при спекании композита содержащего 20% диоксида циркония и 5% эвтектической добавки при температуре спекания 1550°C. При более низких температурах спекания прочностные характеристики материала несколько ниже.

Введение nano частиц ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) в матрицу электроплавленного корунда повышает плотность и микротвердость композита. Такое активизирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которое вызвано добавлением нанодисперсного диоксида циркония при равных условиях по концентрации эвтектической добавки, что в конечном итоге приводит к увеличению плотности спеченного композита.

Таблица 6.2

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

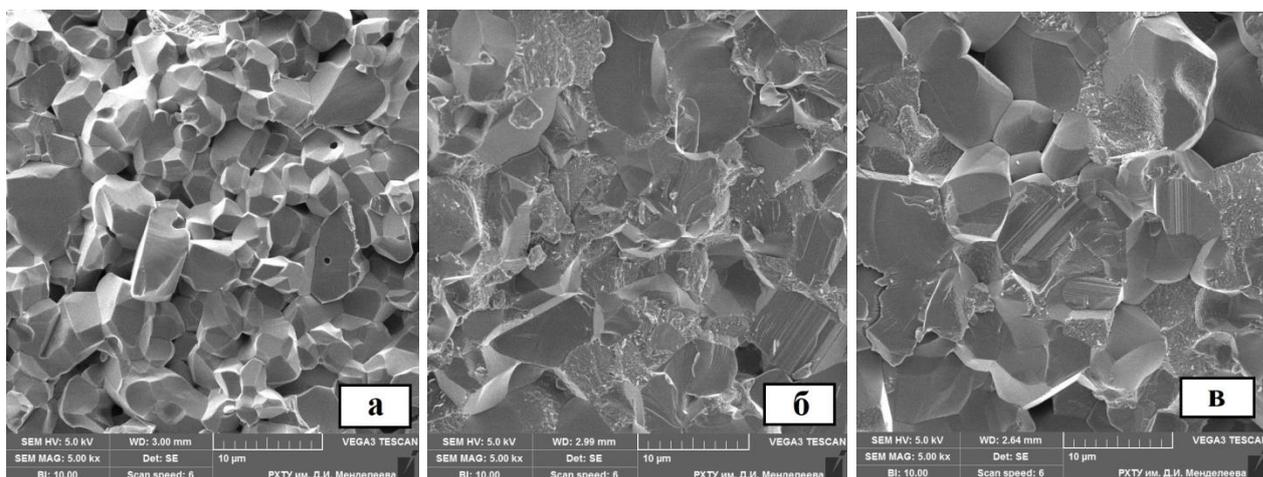


Рис. 6.2. Микроструктура РЭМ спеченных образцов, $T_{\text{сп.}} = 1550^{\circ}\text{C}$ (скол)

- а) – ЭПК+ 10% $\text{ZrO}_2(3,0 \text{ моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ + 2% эвтектической добавки
- б) – ЭПК+ 20% $\text{ZrO}_2(3,0 \text{ моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ + 5% эвтектической добавки;
- в) – ЭПК+ 30% $\text{ZrO}_2(3,0 \text{ моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ + 5% эвтектической добавки.

При введении в матрицу электрокорунда наночастиц ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) в количестве 20 мас.% материал спекается в более плотное поликристаллическое тело (рис. 6.2, б). 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).

В результате возрастает неоднородность свойств полученных образцов при общем ухудшении механических характеристик. Использование различных режимов спекания показало (см. таблицу), что для достижения наилучших механических свойств требуется температура спекания 1500°C .

Структуры компактов из порошка электрокорунда F-1000, модифицированного эвтектической добавкой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, 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.

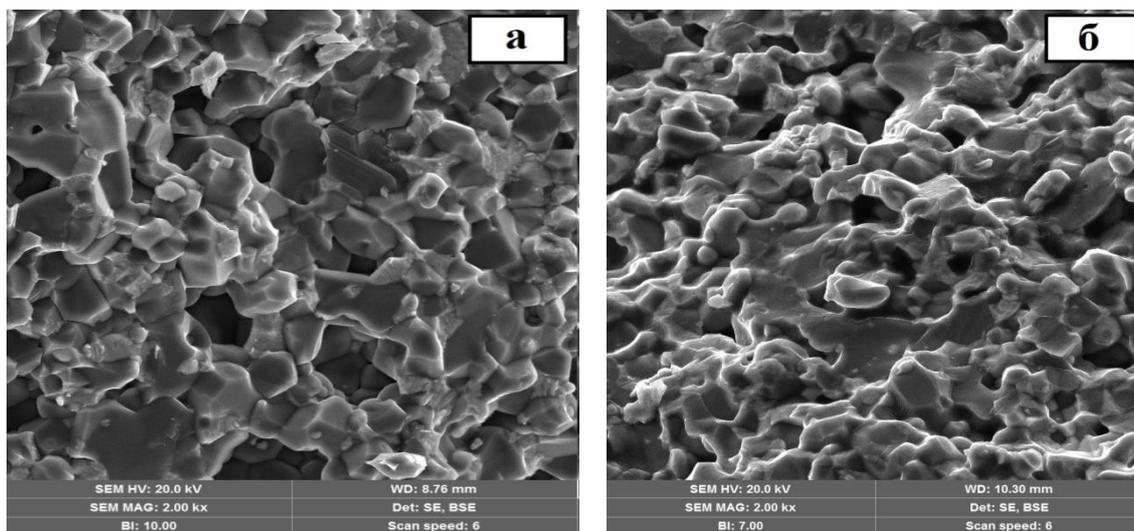


Рис. 6.3. Микроструктура РЭМ спеченных образцов $T_{\text{сп.}}=1550^{\circ}\text{C}$ (скол)
 а) – ЭПК+ 2% эвтектической добавки; б) – ЭПК+ 5% эвтектической добавки.

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

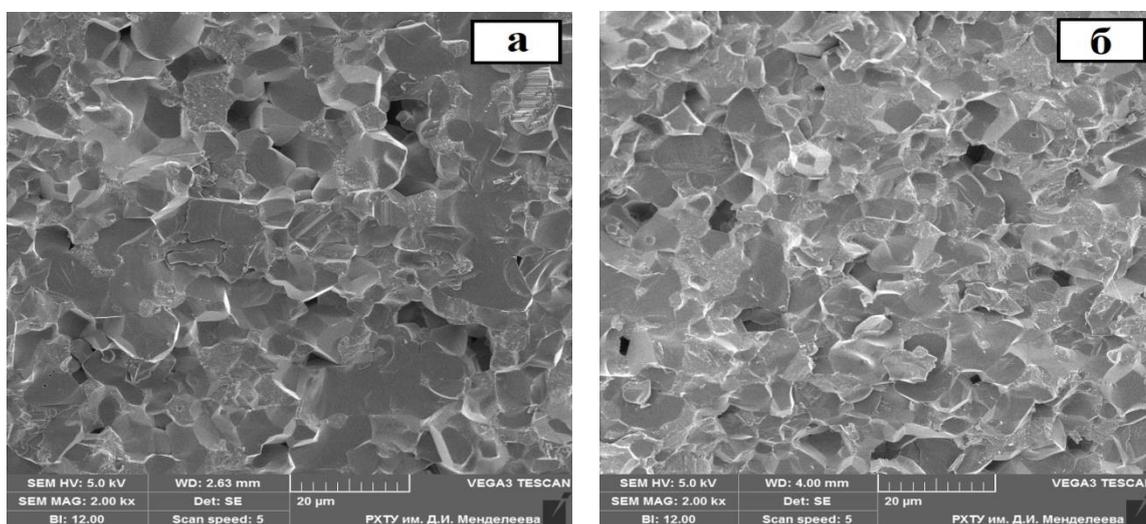


Рис. 6.4. Микроструктура РЭМ спеченных образцов, $T_{\text{сп.}} = 1550^{\circ}\text{C}$ (скол);
 а) – ЭПК+ 20% ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3)+ 2% эвтектической добавки;
 б) – ЭПК+ 20% ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3)+ 5% эвтектической добавки.

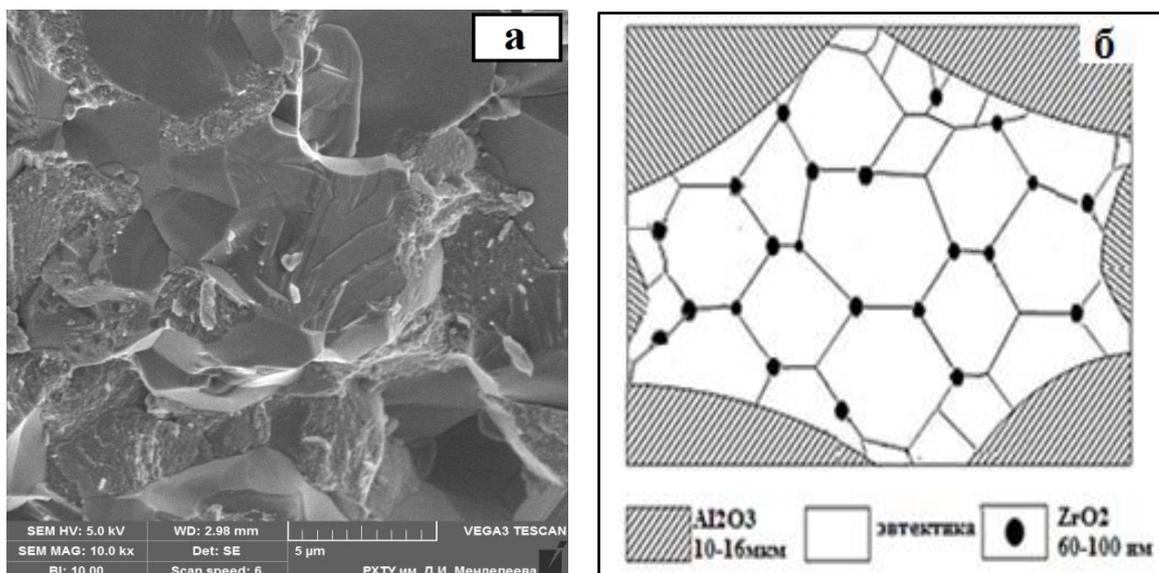


Рис. 6.5 а) – Микроструктура РЭМ спеченного образца ЭПК+ 20% ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) + 5% эвтектической добавки; б) – схематическое изображение структуры материала типа «композит в композите».

Анализ микроструктуры полученных образцов позволяет сделать вывод, что nano частицы диоксида циркония, плакированные соединениями титана, в процессе сжатия при температуре $1550^{\circ}C$ более подвижны относительно друг друга, чем зерна электрокорунда. Это позволяет достичь более плотной их укладки в материале. Высокая активность ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) по отношению к корунду позволяет связать зерна электрокорунда за счет образования между ними промежуточных слоев по типу «композит в композите» (рис. 6.5) [93, 100].

Выводы

Проведено исследование процесса спекания порошка белого электрокорунда F-1000 и нанопорошка диоксида циркония, модифицированного эвтектической добавкой в системе $Al_2O_3-MnO-TiO_2$ на свойства получаемых компактов (спеков). Получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе электрокорунда. Изучено влияние концентрации nano частиц диоксида циркония, а также плакирования порошка электрокорунда эвтектическим расплавом на некоторые свойства получаемых спеченных образцов.

Установлено, что спекание электрокорунда в присутствии наночастиц диоксида циркония стабилизированного 3,0 моль% Y_2O_3 осуществляется при прочих равных условиях более полно и получаемые при этом образцы отличаются более высокими значениями плотности, твердостью и более низкой пористостью по сравнению с образцами из электроплавленного корунда и эвтектической добавки.

Однако использование однофазных материалов для приготовления поликристаллических образцов не позволяет добиться хороших технических показателей. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе электроплавленного корунда является создание различных композиций. Таким образом, введение в состав материала нано- ZrO_2 (3,0 моль% Y_2O_3) в присутствии спекающей добавки на основе эвтектики приводит к формированию специфической структуры материала по типу «комполит в композите».

По результатам проведенных исследований предполагается разработка рекомендаций по возможному практическому применению полученных композиционных материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения №14.574.0158 «Разработка технологии получения новых функциональных керамоматричных композиционных материалов, с улучшенными электрофизическими и термомеханическими свойствами для оборонной, электронной и авиакосмической промышленности» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы) с использованием оборудования центра коллективного пользования «РХТУ им. Д.И. Менделеева».

ГЛАВА 7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПОЛУЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящей диссертационной работе показана реальная возможность получения плотной с пористостью менее 1% композиционной керамики при использовании в качестве исходного компонента белого электроплавленного корунда. В работе использовали электрокорунд F – 1000 и F – 600 с размерами зерен 10 мкм и 20 мкм соответственно. Для обеспечения спекания получаемых композитов до высокой плотности использовали субмикронные порошки эвтектических составов оксидных систем, содержащих в своем составе MgO, MnO, TiO₂ и SiO₂, компоненты, которые благоприятно влияют на процесс спекания корундовой керамики.

При обжиге эвтектический состав образует расплав, который смачивает поверхность зерен электрокорунда и за счет сил поверхностного натяжения расплава стягивает зерна до максимально возможной упаковки, образуя плотную систему, состоящую из сомкнутых зерен электрокорунда и закристаллизованных фаз расплава, располагающихся по границам зерен. Состав этих фаз и степень их связи с поверхностью зерен определяет прочность образцов композитов.

Открытая пористость получаемых образцов керамики лежит в пределах 0,2–1%, прочность при изгибе составляет 200–330 МПа. При дополнительном введении частично стабилизированного диоксида циркония прочность достигает 420 МПа.

Применение в качестве исходного компонента электроплавленного корунда можно считать целесообразным, так как его можно использовать в том виде, в котором он изготавливается в промышленности и естественно нет необходимости подвергать ЭПК какой-либо дополнительной обработке. Белый электрокорунд материал достаточно чистый содержание Al₂O₃ более 99% и он ничем не загрязняется (ГОСТ 28818–90).

Для приготовления порошков используемых эвтектических составов используются простые и доступные компоненты – гидроксид алюминия, карбонат марганца, гидрокарбонат магния, диоксид титана и аморфный кремнезем. В зависимости от состава эвтектики используемой оксидной системы компоненты с учетом при прокаливании тщательно перемешивают в тефлоновых барабанах на планетарной мельнице корундовыми шарами в среде этанола. После высушивания порошки прокаливаются при 1200°C с выдержкой 1 час для синтеза компонентов эвтектик. Для получения субмикронной дисперсности порошков эвтектик после прокаливания их подвергают измельчению на планетарной мельнице для получения размера частиц менее 1 мкм.

Затем осуществляется подготовка шихты электрокорунд с порошком эвтектики перемешивают и подвергают механоактивации на планетарной мельнице шарами из оксида алюминия или диоксид циркония в среде этанола при соотношении материал : шары – 1 : 4. Такая механическая обработка смеси порошков компонентов приводит к равномерному распределению компонентов, частичному дроблению зерен электрокорунда, особенно F – 600, и активации поверхности зерен ЭПК, то-есть к образованию дефектов, способствующих более активному взаимодействию поверхности зерен с расплавам эвтектик.

Во всех случаях в качестве временной технологической связки использовали 5%-ный раствор поливинилового спирта, вводимого в количестве 10 мас.%. Образцы в виде дисков размерами 20x5 мм и балочек размерами 40x6x4 мм прессовали при давлении 100 МПа. Образцы композитов всех составов обжигали при 1450°C, 1500°C и 1550°C в печи с нагревателями из хромита лантана в воздушной среде с выдержкой при конечной температуре 2 час.

Используемые добавки эвтектик оксидных систем имеют разные составы и температуры образования расплава от 1350°C до 1505°C. Используемые температуры обжига позволили проследить изменение усадки, пористости и прочности при изгибе опытных образцов композитов. Следует отметить, что лишь после обжига при 1550°C образцы всех составов, кроме с добавками системы $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ спеклись до открытой пористости менее 1%, плотность состав-

ляла 3,80–3,89 г/см³. Количество вводимых добавок в зависимости от температуры образования эвтектического расплава и получаемых результатов составило 1–7 % мас. или 1–15 % мас. Минимальная пористость образцов получена при введении 7 % мас. и 10–15 % мас. добавок в зависимости от состава оксидной системы. Наиболее интенсивное спекание наблюдается для образцов с электрокорундом F – 600, плотность достигает 3,87–3,89 г/см³. Это происходит в результате более плотной упаковки зерен ЭПК, так как при подготовке шихты в планетарной мельнице происходит дробление исходных зерен с образованием зерен размерами 5 – 10 мкм. Получаемый зерновой состав при содержании добавки 7 % мас. Системы Al₂O₃-TiO₂-MnO обеспечивает уплотнение до пористости 0,2% и упрочнение до 250 МПа.

Изучение микроструктуры получаемых композиционных материалов показали, что во всех случаях микроструктуры керамики имеют ламеллярное строение, вокруг зерен электроплавленного корунда локализованы субмикронные равноосные включения закристаллизованных фаз, образующие непрерывный каркас из кристаллизующихся соединений.

Образцы из электрокорунда F – 1000 с добавкой наночастиц частично стабилизированного диоксида циркония, модифицированных эвтектической добавкой 2 и 5 % мас. имеют однородную равнокристаллическую структуру. Высокая активность диоксида циркония в присутствии добавки эвтектического состава по отношению к корунду позволяет более прямо связать зерна электрокорунда за счет образования между ними промежуточных слоев по типу “композит в композите”. Это значит, что образующийся композит наночастицы ZrO₂ – закристаллизованные фазы эвтектики располагаются по границам зерен ЭПК, которые сами составляют композит сочетания с фазами закристаллизованный эвтектики.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны новые плотные композиционные материалы на основе исходного материала электроплавленного корунда с добавками эвтектических составов оксидных си-

стем, содержащих MgO, TiO₂, MnO, SiO₂ и нанопорошка частично стабилизированного диоксида циркония.

Полученные материалы имеют открытую пористость близкую к нулю и достаточно высокие значения прочности и могут быть использованы для изготовления разнообразных изделий благодаря их особым свойствам.

Электрокорунд обладает высокой твердостью, а изделия на его основе высокой износостойкостью, поэтому они могут быть с успехом использованы в виде торцевых уплотнений в насосах, напряженных колец для вытягивания проволоки до заданного размера. Эти материалы характеризуются термостойкой микроструктурой, поэтому могут быть применимы для насадок сварочных аппаратов.

Для материала с добавкой эвтектики в системе Al₂O₃-MgO-SiO₂ получены очень маленькая пористость и прочность до 330 МПа. Изделия из этого материала могут быть использованы в качестве изоляторов в металлокерамических узлах, применяемых в электронике.

Композиты с добавкой частично стабилизированного диоксида циркония, характеризуются высокой плотностью и прочностью и имеют твердость до 21 ГПа и могут быть рассмотрены как перспективные материалы для элементов бронезащиты.

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 – MgO, MnO, TiO₂ и SiO₂.
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°C и составляет 0,2 – 0,5 % при плотности 3,87 – 3,89 г/см³.
3. Спекание образцов композитов осуществляется по жидко-фазному механизму. Образующийся при обжиге эвтектический расплав смачивает поверхность зерен электрокорунда 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е. С, Попова Н. А, Здвижкова Н. И. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика.– 1993.– № 9–10.– С. 25 – 29.
2. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технологии оптически прозрачной керамики. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. – 36 с.
3. Павлушкин Н. М. Спеченый корунд. - М.: Стройиздат, 1961. – 210 с.
4. Лукин Е. С, Андрианов Н.Т, Мамаева Н. Б и др. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой // Огнеупоры. – № 5. С. 11 – 15.
5. Разработка корундовой керамики с пониженной температурой спекания /Ф. Я. Харитонов, С. С. Вешневская, Г. И. Барашенков, Ю. В. Салюк // Огнеупоры. – 1988. – № 1. – С. 15 – 18.
6. Мамаева Н. Б. Корундовая керамика с добавками, содержащими диоксид циркония. Диссертация к.т.н. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 144 с.
7. Прочная корундовая керамика с пониженной температурой спекания / Е. С. Лукин, М. Аяди, Н. А. Попова и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 10. – С. 2 – 5.
8. Бакунов В. С, Балкевич В. Л., Власов А. С. и др. Керамика из высокоогнеупорных окислов - М.: Metallurgia, 1977. – 303 с.
9. Лукин Е. С, Исследование некоторых свойств керамики чистых окислов при высоких температурах // Дис... к. т. н. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964. – 198 с.
10. Тонкая техническая керамика; под ред. Х. Яногида : пер. с яп. – М.: Metallurgia, 1986. – 278 с.
11. С. И. Петрушин. Основы формообразования резанием лезвийными инструментами, Томск – 2004. – 181 с.
12. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 6. Получение оптически прозрачных ок-

- сидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 8. – С. 2 – 11.
13. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского. – М.: Металлургия. – 1977.– 304 с.
 14. Особенности получения прочной керамики, содержащей диоксид циркония/ Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова и др. // Огнеупоры. – 1991. – № 9. – С. 5 – 7.
 15. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения. – М.: Научтехлитиздат, 2003. С. 12 – 16.
 16. Hans-Rudolf Wenk, Andrei Bulakh. Minerals: their constitution and origin. Cambridge, U.K. Cambridge University Press. 2004. P. 539 –541.
 17. D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, second edition, New York: Marcel Dekker. 1992. 849 pp.
 18. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramic, John Wiley & Sons, Academic Press, ISBN0-4714-7860-1, Second Edition, 1976. 1032 pp.
 19. Materials science and engineering: An introduction eighth edition, William D. Callister Jr., David G. Rethwisch, – 2009. P. 453 – 463.
 20. James F. Shackelford, Introduction to materials science for engineers — eighth edition, University of California, Davis – 2014. P. 67 – 74.
 21. Y. Kim and T. Hsu, A Reflection Electron Microscopic (REM) Study of α - Al_2O_3 (0001) Surfaces // Surface Science, 1991. Vol. 258. P. 131-146.
 22. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
 23. J. M. McHale, A. Auronx, A. J. Perrotta, A. Navrotsky. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas // Science, 1997. Vol. 277. P. 277–788.
 24. S. Vasefi, M. Parvari. Alkaline earth metal oxides on γ - Al_2O_3 supported Co catalyst and their application to mercaptan oxidation // Korean Journal of Chemical Engineering, 2010. Vol. 27, P. 422–430.

25. S. Blonski, S. H. Garofalini. Molecular dynamics simulations of α -alumina and γ -alumina surfaces // *Surface Science*, 1992. Vol. 295, P. 263 – 274.
26. R. Morrell, *Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramic*. 1987. 255 pp.
27. I. Levin, D. Brandon, *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences* // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998. Vol 81 (8), P. 1995–2012.
28. James F. Shackelford, Robert H. Doremus. *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, 2008. P. 1–21.
29. Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А.В. Беляков, А.С. Власов, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин, Ю. М. Мосин, Б. С. Скидан, *Химическая Технология Керамики*, 2011. 493 с.
30. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики. // *Огнеупоры*. – 1996. – № 4. – С. 2–13.
31. Баринов С. М., Шевченко В. Я. *Прочность технической керамики*. – М.: Наука, 1996. – 159 с.
32. Лукин Е. С., *Исследование некоторых свойств керамики чистых оксидов при высоких температурах*. Диссертация к. т. н. М.: МХТИ, — 1964. –196 с.
33. Аяди М., *Корундовая керамика с пониженной температурой спекания с добавками эвтектического состава в системах MnO-TiO₂, La₂O₃-TiO₂ и MnO – Al₂O₃ – SiO₂*. – Автореф. дис...к.т.н. - М.: РХТУ им. Д. Менделеева, 1997. – 16 с.
34. Кайнарский И. С, Дегтярева Э. В., Орлова И. Г., *Корундовые огнеупоры и керамика*. - М.: Металлургия, 1981. – 168 с.
35. Окадзаки К. *Пособие по электротехническим материалам: Пер. с яп.* –М.: Энергия, 1979. – 432 с.
36. Окадзаки К. *Технология керамических диэлектриков*. – М.: 1976. – 336 с.

37. J. Pappis and W.D. Kingery, Electrical properties of single and polycrystalline alumina at high temperatures // J. Am. Ceram. Soc. Vol. 44, 1961. P. 459.
38. Балкевич В. Л., Антропов В. А. Влияние добавок на температурную зависимость электропроводности корундовой керамики // Труды ин-та / МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1959. – Вып. 27. – С. 232 – 246.
39. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, 1996. 608 с.
40. Вакунов В. С., Беляков А. В., Лукин Е. С., Шаяхметов У. Ш. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть, 2007. 583 с.
41. Гегузин Д. Е. Физика спекания. – М. .Наука, 1984. – 312 с.
42. Mohamed N. Rahaman. Ceramic Processing and Sintering second Edition, CRC press. 2003. 875 pp.
43. Лукин Е. С. Оксид алюминия и керамика на его основе – материалы X XI века/ Е. С. Лукин, Е. В. Ануфриева, Н. А. Макаров, Н. А. Попова и др. // Огнеупоры, – 2008. – №3 – С. 155 – 160.
44. Лукин Е. С., Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой Часть III. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1993, – №3. – С. 4 – 8.
45. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры – 1996. – № 1. – С. 5 – 14.
46. Бакунов В. И., Устюжанина Н. И., Полубояринов Д. Н. И др., Ползучесть поликристаллической керамики на основе повышенной чистоты // Огнеупоры, – 1969, – № 10, – С. 45 – 48.
47. Попильский Р. Я., Устюжанина Н. Н. Ползучесть поликристаллической керамики на основе Al_2O_3 повышенной чистоты // Огнеупоры. – 1969. – № 8. – С. 45 – 49.

48. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов для многокомпонентной оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика – 1996. – № 9. – С. 2 – 20.
49. Сомия С. Современные направления в технологии производства высокодисперсных порошков // Кэмикору энд дианиорингу, – 1984, – № 4, С. 21 – 26.
50. Derek W. Sproson, Gary L. Messing. Preparation of Alumina – Zirconia Powders by Evaporative Decomposition of Solutions // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. – Vol. 67. – № 5. P. 92 – 93.
51. Бальшин М. Ю. Порошковое металловедение – М.: Metallurgizdat, 1958. – 386 с.
52. Takashi Shirai, Chanel Ishizaki, Kozo Ishizaki. Effects of Manufacturing Processes on Hydration Ability of High Purity α -Al₂O₃ Powders // J. Ceram. Soc. Japan. 2006. –Vol. 114. P. 286 – 289.
53. C. Greskovich, J. A. Brewer, Solubility of Magnesia in Polycrystalline Alumina at High Temperatures // J. Am. Ceram. Soc. 2001. –Vol. 84, P. 420 – 425.
54. Сомия С. Мелкие порошки для керамики // Тейкобоцу. – 1984, – № 32, – С. 603 – 611.
55. Ложников В. Б., Верещагин В. И. Корундовый керамический материал с пониженной температурой спекания // Стекло и керамика. – 1992. – № 8. – С. 21 – 22.
56. Павлушкин Н. М. Влияние добавок элементов I группы на свойства спекленного корунда // Труды ин-та / МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1957. – Вып. 24. – С. 164 – 179.
57. Полубояринов Д. Н., Силина Н. Н. Некоторые свойства корундовой керамики с добавками ZrO₂, Cr₂O₃, TiO₂, MgO // Труды ин-та / МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1957. – Вып. 24. – С.155 – 163.

58. Лукин Е. С., Макаров Н. А. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №9. – С. 10 – 13.
59. Лукин Е. С., Андрианов Н. Т., Попова Н. А. и др. Об особенностях получения керамики с регулируемой структурой // Огнеупоры. – 1993. – С. 4 – 8.
60. Тресвятский С. Г., Черепанов А. М. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. – М.: Металлургия, 1964. – 320 с.
61. Smothers W. J., Reynolds H. J. Sintering and Grain Growth of Alumina // J. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – Vol. 37. – № 12. – P. 588 – 595.
62. Куколев Г. В., Леве Е. Н. Исследование процесса спекания глинозема в различных системах // ЖПХ. – 1955. – Т. 28. – № 8. – С. 807 – 816.
63. Силина Н.Н. Изучение влияния добавок ZrO_2 , Cr_2O_3 , MgO и TiO_2 на некоторые важнейшие свойства корундовых огнеупоров. Дис. канд. техн. наук, – М., 1955. – 167 с.
64. Беляков А.В., Афонина Г.А., Леонов В.Г. Дефекты кристаллического тела: Учебн. пособие /РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., – 2001. – 80 с.
65. C. Barry Carter, M. Grant Norton. Ceramic Materials Science and Engineering, second edition, – 2013, P. 181 – 200.
66. Roy S. K., Cobl R. L., Solubilities of Magnesia. Titania and Magnesium titanata in Aluminium Oxide // J. Amer. Ceram. Soc. – 1968. – Vol. 51. – №1. – P. 1 – 6.
67. Rasmussen J. J., Kingery W. D. Effect of dopants on the defect structure of single-crystal Aluminum oxide // J. Amer. Ceram. Soc. – 1970. – Vol. 53. – № 8. – P. 436 – 440.
68. Власов А.С. Конструкционная керамика. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. – 72 с.

69. Беспористая полностью кристаллическая корундовая керамика поликор / Р. Я. Попильский, Ю. В. Панкратов, Л. Ф. Герасимова и др. // Вопросы радиоэлектроники. – Сер. 4. – Вып. 9. – С. 47 – 56.
70. Brook R. J. Effect of TiO_2 on the Initial Sintering of Al_2O_3 // J. Amer. Ceram. Soc. – 1972. – Vol. 55. – P. 114 – 115.
71. Лукин Е. С., Попова Н. А., Цецхладзе Д. Л. и др. Прочная корундовая керамика “Сикор” // Огнеупоры. – 1991. – № 3. – С. 2 – 3.
72. Керамика на основе диоксида циркония для волоочильного инструмента / Караулов А. Г., Гальченко Т. Г., Чуднова И. М. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5. – С. 14 – 20.
73. Высокопрочная керамика из ZrO_2 / Акимов Г. Я., Верещак В. Г., Васильев А. Д. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 9. – С. 17 – 18.
74. Ruff O., Ebert F. Refractory Ceramics (I): The Form of Zirconium Dioxide // Anorg. Undallg. Chem. – 1929. – Vol. 180. – P. 19 – 41.
75. Teuefer G. The Crystal Structure of Tetragonal ZrO_2 // Acta Cryst. – 1962. – V. 15. – P. 1187.
76. Gram C. F., Garvie R. C. Mechanism of the Monoclinic to Tetragonal Transformation of Zirconium Dioxide // US Miner. Rep. Invest. – 1965. – № 6619. – P. 1 – 19.
77. Lange P. P. Transformation — Toughened ZrO_2 : Correlation between Grain Size Control and Composition in the System $ZrO_2 - Y_2O_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69. – № 3. – P. 240 – 242.
78. Новые виды корундовой керамики с добавками эвтетических составов / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, Н. А. Попова // Конструкция из конструктивных материалов. – 2001. – № 3. – С. 28 – 38.
79. 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.

80. Кабакова И. И. Влияние жидкой фазы на рекристаллизацию корунда при спекании // Огнеупоры. – 1975. – №8. – С. 57 – 59.
81. Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. И. Вакуум-плотная керамика и ее спаи с металлами. – М.: Энергия.– 1973. – 400 с.
82. Huang X. W., Yu J. C., Li Q and others. Microstructure and Mechanical Properties of 3Y-TZP/Al₂O₃ Composites Fabricated by Liquid Phase Sintering // J. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 40. – P. 1693 – 1697.
83. Булавин И. А., Захаров И. А. Спекание глинозема с добавками талька и двуокиси титана и свойства спекшегося черепка // Труды ин-та /МХТИ им.Ц. И. Менделеева. – 1956. – Вып. 23. – С. 86.
84. Sintering of Alumina at Temperature of 1400°C and Below / Cutler I. B., Bradshaw C., Christensen C. J., Hyatt E. P. // J. Amer. Ceram. Soc. 1957. Vol. 40. – № 4. P. 134 – 139.
85. Sing V. K. Sintering of Alumina in the Presence of Liquid Phase // Trans. Indian. Ceram. Soc. 1978. Vol. 37. № 2. P. 55 – 57.
86. Корундовая керамика с пониженной температурой спекания / Черепанов А. М., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я. и др. // Стекло и керамика. – 1982, – № 10, – С. 19 – 20.
87. Орлов С. В. Плотная корундовая керамика с пониженной температурой спекания. – дис . к . т . н. – М . : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1993. – 111 с.
88. Андрианов Н. Т., Балкевич В. Л., Сигачева Л. Р. Корундовая керамика с добавками из системы CaO - B₂O₃ - SiO₂ // В кн.: Исследования в области изготовления и применения новых огнеупорных материалов. Тезисы докладов науч.- тех. Совещания молодых специалистов. – Свердловск, 1988, – С. 13 – 14.
89. Калита Г. Е. Влияние стеклообразующих добавок на кинетику и механизм уплотнения корундовой керамики // Огнеупоры. – 1979. – № 6. – С. 53 – 55.
90. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Metallurgy, 1985. С. 185 – 192.

91. Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, А.С. Власов, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин, Ю. М. Мосин, Б. С. Скидан, Практикум по технологии керамики, 2004. 336 с.
92. Лемешев Д.О., Макаров Н.А. Методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 120 с.
93. 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).
94. 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.
95. 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.
96. 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).
97. 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.
98. Аунг Чжо Мо, Лукин Е. С., Попова Н. А. Влияние содержания добавки эвтектического состава на уплотнение и свойства композиционной кера-

- мики на основе электроплавленного корунда // Конструкции из композиционных материалов. 2020. №2. С. 28 – 32.
99. 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.
100. 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.