ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРОШКОВ КОРУНДА

Подболотов К.Б., Волочко А.Т., Гусаров С.В.
Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, E-mail: kirilbor@gmail.com

Для получения высокоплотных спеченных материалов на основе корунда необходимо применять или высокие температуры спекания (до 1750 ºС), или использовать различные добавки, позволяющие активировать процесс спекания и снижать за счет этого температуру и изотермическую выдержку [1-3].

В исходном порошке оксида алюминия (технический глинозем или электроплавленный корунд) обычно имеются примеси в количестве до 1,0 %. Такое количество примесей не вызывает образования заметного количества жидкой фазы, и Al_2O_3 спекается в твердой фазе путем диффузии. Однако, если в исходную шихту ввести некоторое количество добавок некоторых соединений, то температуру спекания можно снизить на 150-200 ^{0}C и более. Среди добавок, заметно влияющих на спекание оксида алюминия, необходимо отметить TiO_2, MnO_2, Fe_2O_3, MgO, ZrO_2, SiO_2, Cr_2O_3 и различные стеклообразующие добавки, представляющие собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава [1].

Наиболее эффективно действуют добавки TiO_2 и MnO_2 в небольших количествах 0,5-1,5 %, образуя твердый раствор и снижая температуру спекания корунда до 1500-1550 °C. Однако одновременно идет процесс интенсивной кристаллизации, который приводит к увеличению термостойкости при снижении механической прочности. Сдерживают рост кристаллов добавки MgO и ZrO_2. Мелкокристаллическая структура корундовой керамики улучшает ее твердость и прочностные свойства, что перспективно для изготовления износостойкой керамики. Кроме того применяют стеклообразующие добавки, но в уже в больших количествах (5-7 %), способных образовать заметное количество жидкой фазы (до 10-15 %). Такие стеклообразующие добавки (стекла различных составов) обычно не только понижают температуру спекания, но также одновременно вызывают сокращение роста кристаллов и уменьшение внутрикристаллической пористости. В некоторых случаях в стекла или прессшихту дополнительно вводят добавки Cr_2O_3, MnO_2 и других оксидов.

Из литературы [1-6] известно, что эффективной и часто применяющейся добавкой к Al_2O_3 является TiO_2. Введение 1-2 % TiO_2 снижает температуру обжига на 150-200 ^{0}C. Это подтверждено и нашими экспериментальными данными.

Согласно литературным данным [2] спекающее действие TiO_2 проявляется уже при температуре ниже 1200 ^{0}C, т.е. на начальной стадии спекания в период образования контактов, и зависит от дисперсности зерен Al_2O_3. Если они ~ 1 мкм и менее, то введение TiO_2 в решетку корунда приводит к образованию контактов по механизму объемной диффузии вакансий. При дисперсности $>$ 2 мкм, независимо от количества добавляемой TiO_2, контакты образуются за счет поверхностной диффузии. При промежуточных размерах зерен реализуются оба механизма. В связи с этим в качестве основы теплопроводного материала нами выбран корунд марки М1 (дисперсность ~ 1 мкм), а не глинозем марки ГН (дисперсность ~ 3-5 мкм).

В данной работе исследовано влияние ряда добавок оксидных соединения типов RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5, RO_3, а также фторидов кальция и алюминия на плотность и пористость корундовой керамики при различной температуре спекания. На прочностные свойства керамики существенно влияют ее микроструктура и пористость. С повышением пористости все прочностные характеристики керамики снижаются вследствие концентрации напряжений вокруг пор и уменьшения контактной поверхности соприкосновения отдельных зерен. Поскольку между прочностью и плотностью керамических образцов имеется определенная корреляция, в качестве критерия качества полученных образцов была принята их плотность.

В качестве исходных материалов использовался порошок корунда марки М1 и добавки MnO_2, TiO_2, CeO_2, SnO_2, SiO_2, ZnO, CuO, Y_2O_3, H_3BO_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Nb_2O_5, H_3PO_4, MoO_3, WO_3, AlF_3, CaF_2. Все добавки вводились в количестве 2,5 %, за

исключением H_3BO_3 и H_3PO_4, которые вводились в количестве, обеспечивающем содержание соответствующих оксидов 2,5 %.

Смешивание порошка корунда с добавками проводили мокрым помолом в планетарной мельнице RETSCH PM-100 в течение 20 мин при 300 об/мин. Полученный шликер сушился при 120 °С, затем в сухую шихту вводился 10 % водный раствор ПВА, из расчета 10 %. Пресс-порошок вручную смешивался в керамической ступке до состояния однородности, т.е. отсутствия комков и затем протирался через сита с ячейкой 0,5 мм.

Образцы изготавливали методом полусухого прессования. Прессование осуществляли на гидравлическом прессе при давлении 80 МПа.

Спрессованные образцы, после предварительной сушки при температуре 120 °С в течение 8 часов, были подвержены высокотемпературной обработке в электропечи SNOL 8/1600 по заданному температурно-временному режиму, с выдержкой при температурах 1450 и 1550 °С.

Экспериментальные данные по исследованию влияния температуры спекания и типа добавки на плотность и пористость спеченных образцов на основе оксида алюминия, спрессованных статическим методом, приведены на рисунках 1-2.

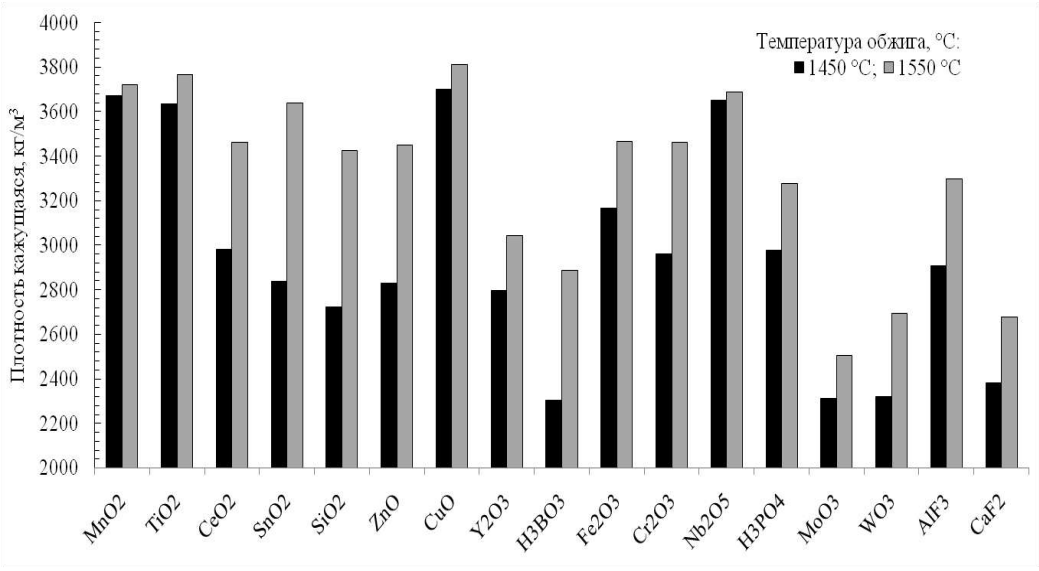

Рисунок 1– Зависимость плотности спеченных образцов от добавки и температуры спекания

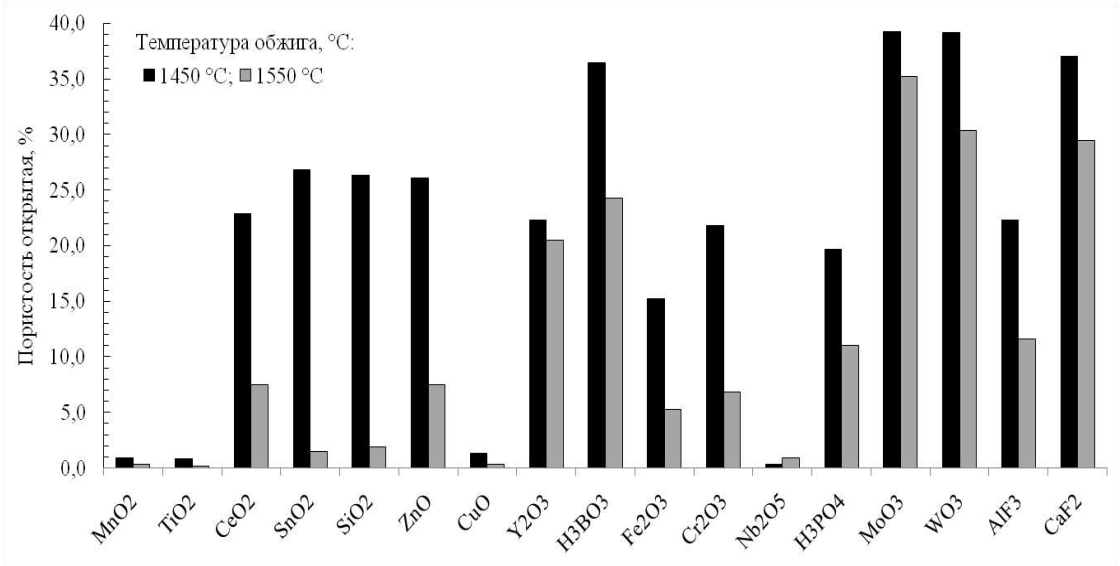

Рисунок 2 – Зависимость пористости (б) спеченных образцов от добавки и температуры спекания

Анализ рисунков 1-2 показывает, что плотность экспериментальных образцов, спеченных из оксида алюминия марки М1 со всеми добавками с ростом температуры спекания до 1550 °С возрастает. Пористость образца с добавкой Nb_2O_5 с повышением температуры от 1450 до 1550 °С незначительно увеличивается. Вероятно, это обусловлено процессами интенсивной рекристаллизации полученного материала при температуре спекания 1550 °С. Максимальной плотностью характеризуются образцы, полученные с добавкой CuO, что, видимо, связано с жидкофазным механизмом спекания при формировании достаточного количества жидкой фазы в системе CuO-Cu_2O–Al_2O_3. В результате проведенных исследований показано, что оптимальными характеристиками, минимальной пористость и максимальной плотностью, обладают образцы с добавками MnO_2, TiO_2, CuO и Nb_2O_5 с температурами спекания 1450–1550 °С.

Список литературы:

1. Балкевич, В.Л. Техническая керамика /В.Л.Балкевич // Стройиздат.- М.: 1984. - 256 с.

2. Лукин, Е.С. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров // Огнеупоры и техническая керамика. - 1999.- №9. - С. 10-12.

3. Лукин, Е.С. Прочная корундовая керамика с пониженной температурой спекания / Е.С. Лукин [и др.]//Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - №10. - С. 2-5.

4. Смирнов, В.В. Структура и прочность корундовой керамики с добавками, содержащими компоненты с низким поверхностным натяжением. / В.В.Смирнов, Н.Т. Андрианов, Е.С.Лукин // Огнеупоры. - 1994. - №11. - С. 14-18.

5. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я.Шевченко, С.М. Баринов. – М.: Наука, 1993. – 187 с.

6. Шевченко, В.Я. Введение в техническую керамику / В.Я.Шевченко. – М.: Наука, 1993. – 112 с.