## УДК 66.017

В.А. Воронов<sup>1</sup>, А.С. Чайникова<sup>1</sup>, Ю.Е. Лебедева<sup>1</sup>, Д.М. Ткаленко<sup>1</sup>

# ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

#### DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-14-25

Исследован химический и фазовый состав порошков оксида алюминия, полученных различными методами (алкоголятным, соосаждением, термическим, плазмохимическим). Определены физико-механические, теплофизические и термические свойства керамических образцов на их основе. Установлено влияние природы порошка оксида алюминия и технологических параметров получения на седиментационную устойчивость водных суспензий на их основе, а также содержания частиц оксида алюминия, буферного раствора и диспергирующих добавок на вязкость и седиментационную устойчивость водных суспензий.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, метод соосаждения нерастворимых солей, водные дисперсии, реологические добавки, поверхностно-активные вещества, седиментационная устойчивость.

V.A. Voronov<sup>1</sup>, A.S. Chainikova<sup>1</sup>, Yu.E. Lebedeva<sup>1</sup>, D.M. Tkalenko<sup>1</sup>

# INFLUENCE OF MORPHOLOGY, PHASE COMPOSITION AND CONTENT OF ALUMINUM OXIDE PARTICLES ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SUSPENSIONS BASED ON THEM

This work investigated the chemical and phase composition of aluminum oxide powders obtained by various methods (alkoxide, codeposition, thermal and plasma-chemical). The physicomechanical, thermophysical and thermal properties of ceramic samples based on them have been determined. The effect of the nature of the aluminum oxide powder and the production process parameters on the sedimentation stability of aqueous suspensions based on them has been determined. The influence of the content of particles of aluminum oxide, buffer solution and rheological additives on the viscosity, sedimentation and aggregate stability of aqueous suspensions has been determined.

*Keywords:* aluminum oxide, method of coprecipitation of insoluble salts, aqueous dispersions, rheological additives, surfactants, sedimentation stability.

#### Введение

Корунд (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) является термодинамически устойчивой модификацией оксида алюминия во всем интервале температур и единственной модификацией, представленной в природе. Плотность корунда составляет 3,95–4,02 г/см<sup>3</sup>. Остальные модификации оксида алюминия получают в лабораторных или промышленных условиях с применением различных химических и физических методов (термическая обработка, соосаждение нерастворимых солей с последующей термической обработкой, гидротермальный, зольгель метод, метод Печини, газофазный синтез с конденсацией паров, электрический взрыв металлической проволоки) из следующих прекурсоров: металлического алюминия или его солей, гидроксидов или оксигидроксидов алюминия [1–10].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Наиболее распространенные прекурсоры оксида алюминия – гидроксиды и оксигидроксиды алюминия, причем все они, кроме диаспора, переходят в фазу корунда через переходные метастабильные модификации оксида алюминия, которые подразделяют на низкотемпературные ( $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -,  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), образующиеся при температурах 500–700 °C, и высокотемпературные ( $\delta$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), образующиеся при 700–900 °C. Последующий обжиг приводит к образованию корунда при температурах 900–1200 °C (рис. 1) [11].



Рис. 1. Схема полиморфных превращений гидроксидов и оксидов алюминия [11]

В настоящее время перед предприятиями авиационной отрасли стоит задача повышения качества, точности и эксплуатационной надежности литых изделий, особенно деталей ответственного назначения из титановых и жаропрочных сплавов, получаемых методом литья по выплавляемым моделям, - в частности, замена общеприменимых органических и водных связующих на основе оксида кремния, используемых при изготовлении литейных керамических форм. В работах [12-19] установлено, что использование органических и водных систем на основе кремния и его соединений при изготовлении первого (лицевого) и последующих слоев литейной керамической формы приводит к образованию на рабочей поверхности оксида кремния SiO<sub>2</sub> в свободном виде (кварц, тридимит, кристобалит) и нестехиометричного муллита, что вызывает активное взаимодействие на границе «металл-керамическая форма», а также образование поверхностных дефектов при формировании точных отливок ответственного назначения, требующих дополнительных технологических операций по их удалению. Полученные данные свидетельствуют о том, что в вакууме уже при температуре формы не более 1400 °С происходит разложение кремнезема на монооксид кремния и кислород, при этом давление паров над ним достигает 0,0032 Па, при повышении температуры до 1550-1700 °С давление увеличивается до 0,133-1,03 Па. По сравнению с оксидом кремния оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более устойчив к разложению в вакууме. Суммарное давление паров над оксидом алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 0,0009 Па при температурах до 1700 °С [19-26].

Для применения водных суспензий на основе оксида алюминия при изготовлении литейных керамических форм они должны обладать стабильностью свойств (в частности, агрегативной и седиментационной устойчивостью) в широком диапазоне pH и «живучестью», т. е. отсутствием гелеобразования системы при длительном использовании или хранении. Керамические образцы на их основе после обжига при температуре не более 1400 °C должны обладать физико-механическими свойствами, требуемыми для литейных керамических форм.

В большинстве случаев, суспензии на водной основе получают с использованием порошков с частицами субмикронных и микронных размеров при высоком сдвиговом перемешивании (ультразвук, шаровая мельница, гомогенизатор и другие) с добавлением различных водорастворимых диспергаторов (пигментные диспергаторы, поверхностно-активные вещества, смачивающие агенты, связующие агенты и др.). Состав диспергаторов варьируется от небольших молекул до олигомерных материалов, полимеров и связующих веществ, которые содержат множество различных поверхностных групп (кислых, основных или нейтральных), а также имеют различный ионный характер (катионный, анионный или нейтральный).

Как известно, на свойства суспензий на основе оксидов алюминия влияет их природа, дисперсность частиц, форма и распределение по размерам, плотность, смачиваемость жидкой средой. В основном нанопорошки оксида алюминия представляют собой наноразмерные агломераты или сферические микронные частицы с широким распределением по размерам, что затрудняет их использование для получения стабильных суспензий с длительной «живучестью».

В данной работе исследовано влияние метода получения порошков оксида алюминия, их фазового состава, морфологии и концентрации, а также природы диспергатора и его концентрации на стабильность свойств водных суспензий на основе оксида алюминия.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

# Материалы и методы

В данной работе для получения водных суспензий на основе оксида алюминия с концентрацией от 17 до 32 % (по массе) использовали порошки оксида алюминия, полученные различными методами.

Метод	Производитель	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
Соосаждение нерастворимых солей с последующей термообработкой (ОАС)	НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ	$\geq$ 70
Термообработка термоактивированного гидроксида алюминия (ОАТ)	ООО «НКЗ»	$\geq 200$
Плазмохимический (ОАПХ) Алкоголятный (ОАА)	ООО «Платина» То же	$\geq 40 \\ \geq 120$

Для получения порошка ОАС методом соосаждения нерастворимых солей в качестве исходных компонентов использовали азотнокислый алюминий 9-водный (ч.) и 25 %-ный водный раствор аммиака (ч.д.а.) производства «Химпромторг». При интенсивном перемешивании к водному раствору азотнокислого алюминия покапельно добавляли водный раствор аммиака. Полученный осадок оксигидроксида алюминия отделяли от жидкой фазы центрифугированием и проводили термическую обработку до температуры 1200 °C в муфельных печах в атмосфере воздуха. Порошки ОАТ, ОАПХ и ОАА также прокаливали в диапазоне температур от 250 до 1200 °C в муфельных печах в атмосфере воздуха.

Водные суспензии получали при высокоэнергетическом смешивании и измельчении порошка оксида алюминия в водной среде в аттриторе с добавлением

необходимого количества буферного раствора (водный раствор, содержащий по меньшей мере одну замещенную соль фосфата щелочного металла – в частности, гидрофосфат натрия, и по меньшей мере одну двух- и/или трехосновную гидроксикарбоновую кислоту – в частности, винную кислоту) и диспергирующих добавок. В качестве диспергирующих добавок использовали: DISPERBYK 180 (соль алкиламмония и сополимера с кислотными группами, pH = 5,3), DISPERBYK 190 (раствор высокомолекулярного блок-сополимера с пигментными аффинными группами, содержащий 2-метил-2 H-изотиазол-3-он, pH = 5,1), а также DISPERBYK 199 (раствор сополимера с пигментными аффинными группами, pH = 8,2), а также полиакрилат натрия (CHP-804, pH = 7,5–8,5).

С применением исследовательского оборудования Испытательного центра НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ изучены свойства получаемых водных суспензий: химический состав определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре, фазовый состав – на дифрактометре (Си К<sub>а</sub>-излучение), pH – по ГОСТ 33776-2016 методом электрометрического определения на комбинированном измерителе, плотность - по ГОСТ 18995.1-73 с помощью ареометра общего назначения АОН-1, динамическую вязкость – по ГОСТ 1929–87 на ротационном вискозиметре, морфологию – по ГОСТ Р ИСО 22309-2015 на растровом электронном микроскопе, знак заряда поверхности частиц и дзета-потенциал частиц – по ГОСТ 8.887-2015 на анализаторе размеров частиц. Анализ размера частиц исходных порошков проводили на лазерном анализаторе размера частиц. С применением синхронного термического анализатора установлены области фазовых превращений в диапазоне температур от 20 до 1600 °С и оптимальные режимы обжига керамических образцов из оксида алюминия. Для определения предела прочности при статическом четырехточечном изгибе керамические образцы разрезали на балки размером 5×5×60 мм, а затем шлифовали до шероховатости  $R_a \approx 0.3$  мкм. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на изгиб проводили четырехточечным методом согласно ГОСТ Р 57749–2017 со скоростью нагружения 0,5 мм/мин и расстоянием между опорами 40 мм. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли с использованием дилатометра на образцах размером 4×4×25 мм на воздухе в диапазоне температур от 20 до 1600 °C, предварительно откалиброванного с применением эталона из алюмооксидной керамики аналогичного размера.

# Результаты и обсуждение

В работе использовали порошки гидроксида и оксида алюминия, полученные различными методами. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа определен химический состав порошков (табл. 1). В результате установлено, что порошок ОАА обладает наименьшим количеством примесей (0,09 % (по массе)), при этом порошок, полученный методом соосаждения ОАС, – максимальным (0,36 % (по массе)).

Таблица 1

Результаты химического анализа порошков оксида алюминия						
Порошок	Содержание примесей, % (по массе)					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
OAC	99,64	0,13	0,02	0,04	0,17	
OAT	99,86	0,03	0,05	—	0,06	
ОАПХ	99,83	0,05	0,04	_	0,08	
OAA	99,91	0,07	0,02	_	_	

Исходя из результатов растровой электронной микроскопии (рис. 2) и гранулометрического состава, определен средний размер кристаллитов исходных порошков: 6,43 мкм – OAC; 3,16 мкм – OAT; 8,57 мкм – OAПХ; 4,69 мкм – OAA.



Рис. 2. Микрофотографии исходных порошков оксида алюминия

По результатам исследования порошков ОАТ и ОАС на синхронном термическом анализаторе установлено, что в диапазоне температур от 23 до 550 °С наблюдается потеря массы до 17 %, сопровождаемая рефлексами, относящимися к разложению исходных компонентов и фазовым превращениям. В диапазоне температур от 550 до 1600 °С потеря массы составляет 2,8 %. При этом на той же кривой в области температур 1200 –1280 °С наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазовому переходу низкотемпературных фаз оксида алюминия в термически устойчивую  $\alpha$ -фазу. Следует отметить, что при исследовании порошка ОАТ по сравнению с порошком ОАС все основные рефлексы смещены в область более низких температур, что позволит обеспечить снижение температуры обжига при формировании керамических образцов. На дилатометрических кривых установлено, что температура начала спекания образца ОАТ составляла 1155 °С, что на 100 °С меньше, чем у образца ОАС (1254 °С), при этом значение усадки керамического образца ОАТ в интервале температур от 23 до 1400 °С составило 2161,1 мкм, что в 2 раза больше, чем у образца ОАС, а скорости усадки образцов сходны (рис. 3).

По результатам сравнительного исследования порошков ОАПХ и ОАА на синхронном термическом анализаторе установлено, что кривые коррелируют между собой – в диапазоне температур от 23 до 550 °C наблюдается плавная потеря массы до 3 %. В области температур 1130–1240 °C наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазовым переходам низкотемпературных фаз оксида алюминия в термически устойчивую  $\alpha$ -фазу. На дилатометрических кривых установлено, что скорость усадки и температура начала спекания керамических образцов на основе порошков ОАПХ и ОАА сходны и находятся в диапазоне температур от 1155 до 1162 °C (рис. 4).



Рис. 3. Сравнительные результаты термических свойств исходных порошков: *а* – кривая синхронного термического анализа для порошка ОАС; *б* – дилатометрические кривые для исходных порошков ОАТ (–) и ОАС (–)



Рис. 4. Сравнительные результаты термических свойств исходных порошков: *а* – кривая синхронного термического анализа для порошка ОАА; *б* – дилатометрические кривые для исходных порошков ОАПХ (—) и ОАА (—)

С помощью рентгенофазового анализа идентифицирован фазовый состав как исходных порошков, так и после их термообработки. Установлено, что при взаимодействии 9-водного нитрата алюминия с 25 %-ным аммиачным раствором образовывался аморфный гидроксид алюминия. Только после его последовательного обжига при температурах до 550 °С на рентгенограммах удалось идентифицировать

рефлексы, относящиеся к смеси фаз бемита (у-АЮОН) и у-оксида алюминия. Последующая термообработка порошка до 1200 °С привела к образованию смеси фаз θ- и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае порошка ОАТ установлено, что исходный порошок гидроксида алюминия обладает явно выраженной кристаллической структурой, индексированные рефлексы относятся к фазе бемита γ-AlOOH с орторомбической решеткой, а также к фазе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Последующая термообработка порошка до 550 °C привела к образованию фазы у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кубической решеткой (Fd3m), при этом рентгеновские линии заметно уширены, что свидетельствует о дисперсности фазы. Последующая термообработка порошка до 1200 °С привела к образованию смеси фаз, основной из которых является α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фазами с более низкой интенсивностью рефлексов являются θ- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовый состав исходного порошка ОАПХ расшифрован как смесь фаз θ- и δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, последующая термообработка порошка до 1200 °C привела к образованию однофазного порошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовый состав исходного порошка OAA –  $\gamma$ - и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, последующая термообработка порошка до 1200 °С также привела к образованию однофазного порошка α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Приведенные данные показывают, что температура фазового перехода в термодинамически устойчивую модификацию оксида α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от природы исходного порошка и примесного состава.

Водные суспензии получали при высокоэнергетическом смешивании и измельчении порошка оксида алюминия в водной системе в аттриторе с добавлением в необходимом соотношении буферного раствора и диспергирующих добавок.

При выполнении работы получены водные суспензии с содержанием частиц оксида алюминия от 17 до 32 % (по массе) без использования различных добавок для определения основных реологических свойств водной системы (табл. 2). Однако полученные системы обладали низкой седиментационной устойчивостью, при этом в случае суспензий на основе порошков ОАА и ОАПХ с содержанием основного компонента <28 % (по массе) и суспензии на основе порошка ОАТ с содержанием основного компонента 17 % (по массе) наблюдалось разделение фаз с выпадением Следует отметить, что получаемый осадок редиспергировался осадка. под воздействием ультразвуковой установки, при этом осадок образовывался повторно. Установлено, что при повышении концентрации основного компонента увеличивались плотность и вязкость суспензий. Наилучшей седиментационной устойчивостью систем характеризовались также суспензии на основе порошков ОАС и ОАТ, обладающие наименьшим размером частиц и более узким распределением, их стабильность достигала не менее 336 ч. При этом связующие на основе порошка ОАС с содержанием основного компонента >23 % (по массе) обладали тиксотропными свойствами (рис. 5).



Рис. 5. Общий вид суспензии с порошком ОАС с содержанием основного компонента 23 % (по массе)

Таблица 2

Свойство	Значения свойств при содержании Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (по массе)					
Своиства	17	23	25	28	30	32
	Связующее	на основе п	юрошка ОАС			
Вязкость, мПа·с	22,1	25,9	27,6	29,2	30,4	32,1
Средний размер частиц, нм			83-1	36		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,09	1,12	1,14	1,19	1,29	1,39
	Связующее	на основе п	юрошка ОАТ			
Вязкость, мПа·с	20,6	25,8	27,2	28,6	29,8	31,1
Средний размер частиц, нм			32-	58		
Плотность, $\Gamma/cm^3$	1,07	1,10	1,12	1,18	1,28	1,41
(	Связующее н	а основе по	орошка ОАП2	X		
Вязкость, мПа·с	16,6	19,8	20,2	22,6	27,8	28,3
Средний размер частиц, нм	70–130					
Плотность, $r/cm^3$	1,02	1,08	1,13	1,15	1,27	1,38
Связующее на основе порошка ОАА						
Вязкость, мПа·с	17,3	21,1	22,4	24,1	28,3	29,8
Средний размер частиц, нм	18-52					
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,07	1,10	1,12	1,16	1,23	1,31

Свойства водных суспензий на основе различных порошков оксида алюминия

Значения pH свежеприготовленных водных суспензий на основе оксида алюминия составляли: 7,61 – для OAC; 7,05 – для OAT; 6,91 – для OAПХ; 6,23 – OAA. Изменение значений pH в течение 2 мес составило до 0,03 %, при этом далее значения оставались неизменными. Присутствие активных групп (гидроксильных, карбоксильных, нитратных и нитратоподобных) на поверхности частиц оксида алюминия (наряду с основным характером самого оксида алюминия) смещают уровень pH водной дисперсии наночастиц в щелочную область. При этом частицы оксида алюминия, полученные плазмохимическим методом, обладали наименее развитой поверхностью. В связи с тем, что частицы оксида алюминия в полярной дисперсионной среде являются заряженными, седиментационную устойчивость водной системы предлагалось увеличить за счет добавок, обладающих стерической и электростерической стабилизацией.

Таким образом, изготовлены водные суспензии различных составов с концентрацией оксида алюминия 32 % (по массе) с применением различных диспергирующих добавок – DISPERBYK 180, DISPERBYK 190, DISPERBYK 199, СНР-804. В результате установлено, что использование добавки DISPERBYK 199 в количестве не более 0,2 % (по массе) приводит к значительному увеличению вязкости (до 368,3 мПа·с) и смещению pH в область значений 7,9-8,1 водных суспензий, а также проявлению тиксотропных свойств, т. е. к значительному увеличению вязкости в состоянии покоя. При механическом воздействии на систему у нее появляется текучесть. При использовании добавок DISPERBYK 180, DISPERBYK 190 и CHP-804 по отдельности в количестве не более 0,5 % (по массе) суспензии на основе порошков ОАА и ОАПХ обладали низкой седиментационной устойчивостью (<2 сут), суспензии на основе порошков ОАС и ОАТ – не более 2 недель. В системах на основе порошков ОАА и ОАПХ наблюдалось образование плотного осадка, так как, по-видимому, наличие крупных частиц размером до 130 нм и отсутствие поверхностных группировок вызвало образование агрегатов при введении добавок. Системы на основе порошков ОАС и ОАТ содержат в составе частицы оксида алюминия, обладающие смешанным фазовым составом, включая низкотемпературные фазы (θ и γ), и имеющие активные группировки (гидроксильные и карбоксильные) на поверхности частиц, что в совокупности позволяет добавкам стерической стабилизации «закрепиться» на поверхности частиц и обеспечить устойчивость свойств.

По результатам исследования реологических свойств установлено, что наилучшей седиментационной и агрегативной устойчивостью, «живучестью» и текучестью обладают составы, содержащие одновременно не более 0,2 % (по массе) добавок DISPERBYK 190 и CHP-804 каждой, в которых агрегацию частиц предотвращает как электростатическое, так и стерическое отталкивание. В итоге с применением выбранного состава диспергирующих компонентов изготовлены водные суспензии с концентрацией 32 % (по массе) оксида алюминия различной природы (табл. 3).

Таблица 3

· · · · · ·	Значения свойств					
Свойства	для связующих на основе порошков					
	OAC	ОАПХ	OAA	OAT		
рН	7,5	7,2	6,4	7,1		
Вязкость, мПа·с	86,2	28,4	34,2	30,2		
Средний размер частиц $d_{50}$ , нм	126	327	130	<40		
Плотность при температуре 20 °C, г/см <sup>3</sup>	1,41	1,16	1,35	1,37		
Дзета-потенциал, мВ	-29,6	-28,5	-30,5	-39,5		

#### Свойства водных суспензий на основе различных порошков оксида алюминия

Для определения физико-механических свойств, а именно – предела прочности при статическом четырехточечном изгибе, изготавливали керамические образцы размером  $5 \times 5 \times 60$  мм, которые шлифовали до шероховатости поверхности  $R_a \approx 0,3$  мкм. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на изгиб проводили четырехточечным методом согласно ГОСТ Р 57749–2017 со скоростью нагружения 0,5 мм/мин и расстоянием между опорами 40 мм.

Керамические образцы после обжига при температуре не более 1400 °C обладают значениями предела прочности при изгибе, приведенными в табл. 4 и 5. Керамические образцы на основе порошка ОАС при комнатной температуре обладают наибольшими прочностными свойствами, однако при высокотемпературных испытаниях при 1600 °C значения резко уменьшаются, что можно объяснить наличием оксидов кремния и щелочных металлов в составе, которые влияют на термическое поведение образцов. Керамические образцы на основе порошка ОАТ обладают наиболее стабильными значениями, удовлетворяющими требованиям, относящимся к литейным керамическим формам.

Таблица 4

Toursonoruma officiaria °C	Предел прочности при изгибе, МПа, для связующих на основе порошков				
Температура божита, С	OAC	ОАПХ	OAA	OAT	
1000	7,1	6,2	6,4	6,7	
1100	9,3	6,9	6,9	7,2	
1200	10,5	7,9	8,1	8,8	
1250	11,8	8,5	8,9	9,3	
1300	12,3	9,4	9,8	10,4	
1350	14,2	10,4	10,4	11,3	
1400	30,7	18,6	19,4	24,1	

#### Значения предела прочности при изгибе керамических образцов при температуре 20 °C

Таблица 5

# Значения предела прочности при изгибе керамических образцов при температуре 1600 °C

Температура обжига, °С	Предел прочности при изгибе, МПа, для связующих на основе порошков				
	OAC	ΟΑΠΧ	OAA	OAT	
1200	4,8	4,9	5,0	5,0	
1300	5,1	5,5	5,4	5,8	
1400	5,9	6,0	6,0	6,3	

Для определения значений ТКЛР изготовили керамические образцы размером 4×4×25 мм при температуре обжига 1300 °С в атмосфере воздуха. В результате установлено, что в диапазоне температур от 20 до 1600 °С значения ТКЛР для образцов составили  $\alpha$ ·10<sup>6</sup>, K<sup>-1</sup>: 9,93 – для ОАС; 10,24 – для ОАПХ; 10,04 – для ОАА; 9,89 – для ОАТ.

## Заключения

Таким образом, в данной работе установлено влияние химического и фазового состава порошков оксида алюминия, полученных различными методами (алкоголятным, соосаждением нерастворимых солей, термическим, плазмохимическим), на реологические свойства водных суспензий на их основе. Определены физико-механические, теплофизические и термические свойства керамических образцов на их основе. Установлено влияние природы порошка оксида алюминия и технологических параметров получения на седиментационную устойчивость водных суспензий на их основе, а также содержания частиц оксида алюминия, буферного раствора и реологических добавок на вязкость, седиментационную и агрегативную устойчивость водных суспензий. Определен оптимальный фазовый состав и морфология частиц оксида алюминия, обеспечивающие стабильность свойств водных суспензий в течение длительного времени – не менее 6 мес.

Водные дисперсии на основе порошка ОАТ обладали следующими свойствами: плотность 1,37 г/см<sup>3</sup>; pH = 7,1; средний размер частиц ( $d_{50}$ ) оксида алюминия в водном связующем составлял 5–40 нм; вязкость 29,8–30,6 мПа·с; знак заряда поверхности частиц оксида алюминия в связующем – отрицательный.

Керамические образцы, изготовленные с использованием порошка ОАТ, при проведении испытаний также показали наилучшие результаты основных физикомеханических свойств – предел прочности при изгибе при температуре 20 °C составил 10,4 МПа, при 1600 °C: 5,8 МПа.

## Библиографический список

- Chunduri L., Rattan T., Molli M., Kamisetti V. Single step preparation of nano size gamma alumina exhibiting enhanced fluoride adsorption // Materials Express. 2014. Vol. 4. No. 3. P. 235– 241. DOI: 10.1166/mex.2014.1162.
- 2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 144 с.
- 3. Brunner G. Hydrothermal and Supercritical Water Processes. Amsterdam: Elsevier, 2014. 666 p.
- 4. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2013. 779 p.
- 5. Tang Z. Synthesis of flower-like Boehmite (γ-AlOOH) via a one-step ionic liquid-assisted hydrothermal route // Journal Solid State Chemistry. 2013. Vol. 202. P. 305–314.
- 6. Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. The study of hydrargillite and gamma-alumina conversion process in boehmite in different hydrothermal media // Theoretical foundations of chemical engineering. 2013. Vol. 47. No. 4. P. 415–421. DOI: 10.1134/S0040579513040143.
- 7. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В. Модель процесса формирования частицы бемита из поликристаллического прекурсора в гидротермальных условиях // Химическая технология. 2018. № 14. С. 694–696. DOI: 10.31044/1684-5811-2018-19-14-694-696.
- 8. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П. и др. Влияние метода получения катодного материала состава LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1211–1217.
- 9. Воронов В.А., Губин С.П., Чеглаков А.В. и др. Наночастицы сложных оксидов состава Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>Co<sub>1-y-z</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0,2; 0,2 ≤ y ≤ 0,6; 0,2 ≤ z ≤ 0,4), полученные методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 7. С. 864–872.
- 10. Voronov V.A., Gubin S.P. Complex oxides nanoparticles in the polyethylene matrix // Journal of Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. P. 241–247.

- 11. Ptáček P. Strontium Aluminate. Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behavior and Applications. Rijeka: In Tech., 2014. 350 p.
- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- 13. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. C. 36–52.
- 14. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. C. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
- 15. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н. ВИАМ основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. C. 105–117.
- 16. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. 2013. № 2. Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 28.05.2021).
- 17. Гусева М.А., Асланян И.Р. Влияние наполнителей на реологические характеристики модельных композиций для литья по выплавляемым моделям // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 11. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 28.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-94-102.
- 18. Гусева М.А., Асланян И.Р., Пономаренко С.А. Исследование реологии модельных композиций для литья по выплавляемым моделям в зависимости от природы и соотношения основных компонентов // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 12. URL: http://www.viamworks.ru (дата обращения: 28.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-126-134.
- 19. Рассохина Л.И., Битюцкая О.Н., Гамазина М.В., Кочетков А.С. Особенности технологии изготовления высокоогнеупорных керамических форм для получения отливок из γ-TiAl сплавов // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 04. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 28.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-31-40.
- 20. Кулаков Б.А., Дубровин В.К., Карпинский А.В., Чесноков А.А. Технологические особенности получения отливок из титановых сплавов // Литейщик России. 2014. № 1. С. 18–20.
- 21. Братухин А.Г., Бибиков Е.Л., Глазунов С.Г. и др. Производство фасонных отливок из титановых сплавов. М.: ВИЛС, 1998. 292 с.
- 22. Кулаков Б.А., Дубровин В.К., Павлинич С.П., Гойхенберг Ю.Н., Карпинский А.В. Отливки из интерметаллидных титановых сплавов // Литейное производство. 2012. № 7. С. 6–9.
- 23. Углев Н.П., Пойлов В.З., Каримов Р.А., Саулин Д.В., Селиванов А.М. Анализ особенностей образования α-слоя при литье сплавов титана // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2018. № 2. С. 82–98. DOI: 10.15593/2224-9400/2018.2.07.
- 24. Никитченко М.Н., Семуков А.С., Саулин Д.В., Ябуров А.Ю. Изучение термодинамической возможности взаимодействия материалов литьевой формы с металлом при литье титановых сплавов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2017. № 4. С. 249–263. DOI: 10.15593/2224-9400/2017.4.17.
- 25. Ордин Д.А., Новокрещенных Е.Н., Пойлов В.З., Углев Н.П. Перевод технологии литья по выплавляемым моделям в авиастроении на керамику, полученную с использованием связующих на водной основе. Обзор выполненных исследований // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2016. № 3. С. 59–74. DOI: 10.15593/2224-9400/2016.3.05.
- 26. Моисеев В.С., Варфоломеев М.С., Муркина А.С., Щербакова Г.И. Повышение качества литых лопаток ГТД // Литейщик России. 2012. № 5. С. 36–38.