

УДК 666.77

Н.В. Бучилин¹, Г.Ю. Люлюкина¹**ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-40-46

Представлены результаты исследований по спеканию и оптимизации режимов обжига материалов с ячеистой поровой структурой на основе оксида алюминия. Показано, что добавление тонкомолотого стекла в состав керамической массы, состоящей из порошка корунда с фракционным составом 10–40 мкм, приводит к реализации при обжиге спекания по жидкофазовому механизму. Определены оптимальные концентрации добавок тонкомолотого стекла в керамической массе, при которых становится возможным получение материалов с сообщающейся пористостью до 85% и пределом прочности при сжатии до 0,7 МПа при температурах обжига, не превышающих 1670°C.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.2. «Новые технологии получения сверхвысокотемпературных керамических и металлических композиционных материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: оксидная керамика, оксид алюминия, керамические фильтры, спекание, обжиг.

The investigations results of sintering conditions and optimization of the firing modes of alumina-based materials with cellular pore structure are presented. It is shown that addition of finely milled glass powder to ceramic mass consisting of corundum with particle sizes 10–40 μm leads to implementation of material sintering according to liquid-phase mechanism. The optimum concentration of the glass additive in the ceramic mass allowing to obtain materials with 85% interconnected porosity and compressive strength up to 0,7 MPa at firing temperatures not exceeding 1670°C is determined.

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 14.2. «New technologies of receiving superhigh-temperature ceramic and metal composite materials» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: oxide ceramics, alumina, ceramic filters, sintering, firing.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

При обработке расплавленных металлов необходимо удалять неметаллические включения, такие как шлак, дросс, оксиды исходных материалов, образующиеся на поверхности ванны расплава, а также фрагменты огнеупорных материалов, используемых для облицовки камеры или резервуара, в которых образуется расплав металла. Удаление включений фильтрацией позволяет создавать однородный расплав и, таким образом, повышает качество выпускаемой продукции – в особенности при выпуске стали, чугуна и алюминия [1–3]. Керамические ячеистые пеноматериалы на основе оксида алюминия, сочетающие высокую термостойкость, химическую стойкость к расплавам металлов и шлакам, а также низкую стоимость компонентов сырья, находят применение в качестве носителей катализаторов и керамических фильтров для расплавов металлов. Получение таких материалов основано на пропитке высокопористых пенополиуретановых (ППУ)

каркасов шликерными суспензиями на основе порошка оксида алюминия со спекающими добавками с последующим обжигом пропитанных каркасов при температурах ~1700–1850°C [4–8]. Основными требованиями к керамическим фильтрам (помимо высокой термостойкости и химической стойкости к расплавам металлов) являются наличие открытой пористости на уровне 80–90% с преобладанием сообщающихся ячеистых пор и прочностью при сжатии не менее 0,5 МПа.

Очевидно, что подбор оптимального режима обжига имеет существенное значение в процессе производства керамических материалов, так как именно на этом этапе происходит набор прочности готового изделия. Среди явлений, протекающих при обжиге, важнейшим является процесс спекания, обуславливающий превращение пористых заготовок из конгломерата слабосвязанных частиц, объединяемых преимущественно силами трения и адгезии, в прочное тело с заданной структурой и свойствами [9–12]. В ходе спекания

имеет место образование и рост контактов между частицами твердой фазы, уменьшение размера пор и их числа, вплоть до полного исчезновения, рекристаллизационное смещение границ между кристаллами. При этом в процессе производства высокопористых открытоячеистых керамических изделий очень важно добиться, с одной стороны, сохранения в готовом материале поровой структуры исходных ППУ-каркасов, а с другой стороны – набора прочности путем спекания частиц, находящихся в межячеистых перегородках [13–16].

При рассмотрении процессов спекания прежде всего следует учитывать состояние фаз, участвующих в спекании. Если спекание протекает в системе «твердая фаза–жидкость–газ», то основная роль в механизме переноса вещества в межзерновые поры и затягивания пор принадлежит жидкой фазе. Эту группу процессов называют «жидкофазовым спеканием». Процессы спекания без участия жидкой фазы называют «твердофазовым спеканием» [10, 17]. При жидкофазовом спекании перенос вещества и набор прочности изделия происходит за счет вязкого течения жидкости и ее взаимодействия с твердой фазой (растворение, кристаллизация). При твердофазовом спекании перенос вещества происходит за счет диффузии

ионов, пластической деформации твердых частиц, процессов испарения-конденсации. Твердофазовый механизм спекания требует более жестких условий обжига – повышенной температуры, давления, плотного соприкосновения спекаемых частиц.

Данная работа посвящена исследованию процессов спекания и оптимизации режимов обжига керамических материалов с ячеистой поровой структурой на основе оксида алюминия с целью получения керамических пенофильтров, обладающих сообщающейся ячеистой пористостью >80% и пределом прочности при сжатии >0,5 МПа.

Материалы и методы

Для приготовления шликерных суспензий использовали порошки электрокорунда марок М10, М20 и М40 (ГОСТ 3647–80) со средним размером частиц 10; 20 и 40 мкм соответственно (рис. 1, а–в). В качестве спекающих добавок использовали: оксид магния, хлорид магния, оксид циркония, а также помол стекла марки ХЛ №23 [18] с размером частиц 5–30 мкм (рис. 1, г).

Для достижения в шликерах плотности упаковки частиц твердой фазы, близкой к максимальной, и реализации между частицами большого

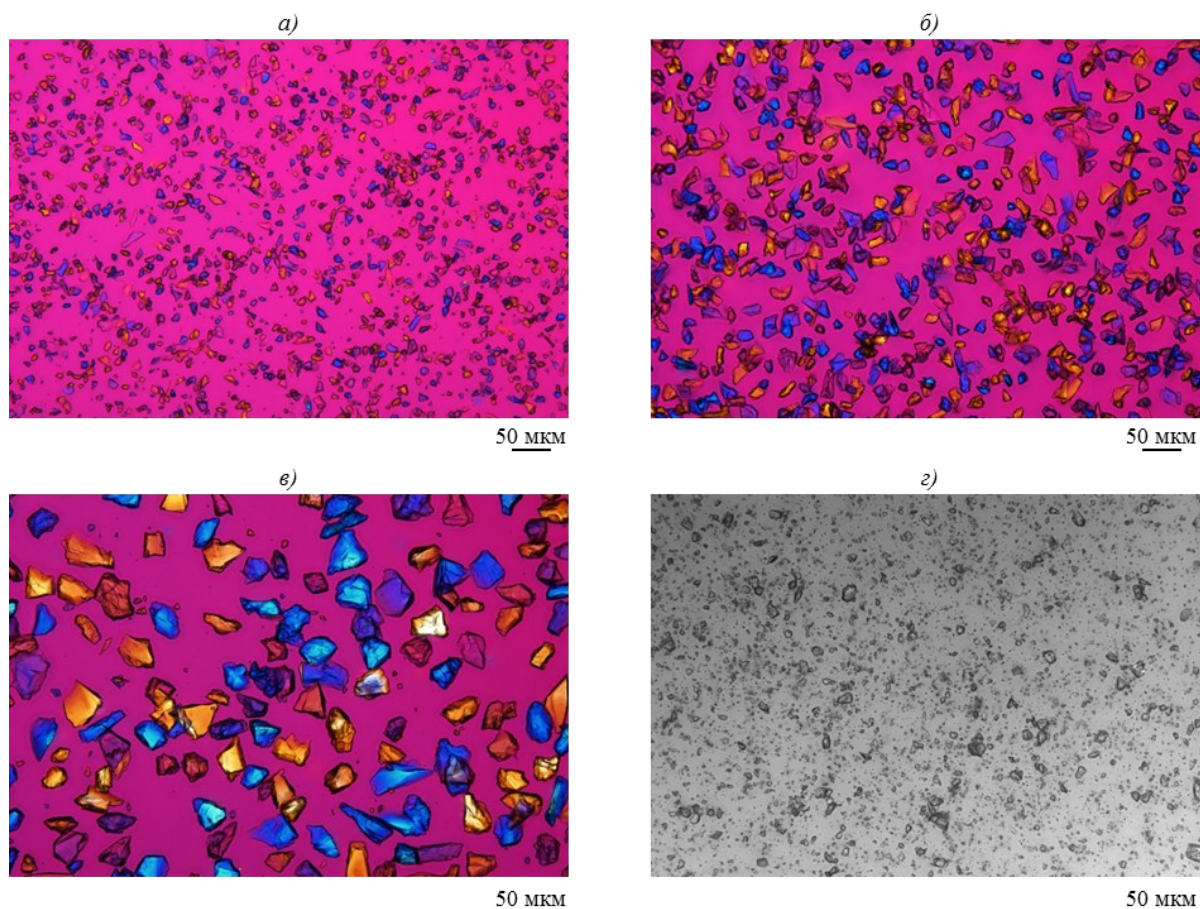


Рис. 1. Вид частиц порошков исходных компонентов (оптическая микроскопия, проходящий свет, поляризатор+анализатор) электрокорунда марок М10 (а), М20 (б), М40 (в) и стекла марки ХЛ №23 (г)

числа контактов, использовали следующее соотношение порошков электрокорунда, % (по массе): 70 М40+20 М20+10 М10. Спекающие добавки вводили в количестве 1–10% от массы электрокорунда. В качестве технологической связки использовали 16% (по массе) водного раствора оксихлорида алюминия (ОХА) с плотностью 1250 кг/м³. Составы и реологические характеристики используемых шликеров представлены в работе [19], проведенной ранее.

Сырые образцы получали пропитыванием шликером пенополиуретановых блоков с открытой структурой (размер пор 5×3×2 см) с последующим отжигом избытка шликера. Обжиг образцов осуществляли в электрической печи Nabertherm NT 16/18 в интервале температур 1600–1700°C в неизотермических условиях: нагрев образцов в печи, выдержка при заданной температуре, инерционное охлаждение с печью.

Фазовый состав материалов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Съемку образцов проводили в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в интервале углов $2\theta=20\text{--}70$ град по точкам с шагом 0,05 град и экспозицией в каждой точке 2 с. Для идентификации фаз полученные дифрактограммы сопоставляли с данными таблиц ASTM. Оптическую микроскопию в проходящем и отраженном свете проводили на микроскопе Olympus BX-51, электронную – на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-405A при ускоряющем напряжении 25 кВ. Измерение прочности материалов при сжатии осуществляли на установке Instron 5965.

Результаты

По данным рентгенофазового анализа используемые порошки электрокорунда представляют собой чистый корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) без заметных примесей (рис. 2, а). При этом, как показали исследования при помощи оптической микроскопии в проходящем поляризованном свете, сами частицы

порошков электрокорунда имеют форму, близкую к сферической, и представляют собой монокристаллы (рис. 1, а–в). Частицы порошков оксидов и хлоридов, используемых в качестве спекающих добавок, имеют поликристаллическую структуру. Стекло, также используемое в качестве спекающей добавки, не содержит примесей кристаллических фаз, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 2, б) и изотропия частиц в лучах проходящего света (рис. 1, г).

Спекание керамики из чистого корунда происходит по твердофазовому механизму при температурах ~1850–1950°C в течение нескольких часов, и для снижения температуры обжига изделий в состав массы вводят спекающие добавки. Используемые в данной работе спекающие добавки по механизму действия можно разделить на две группы: улучшающие диффузию ионов на поверхности частиц корунда и ускоряющие процесс твердофазового спекания – оксид циркония, оксид и хлорид магния; образующие при высоких температурах жидкую фазу и запускающие механизм жидкофазового спекания – стекло. Как отмечалось ранее, добавки, ускоряющие процесс твердофазового спекания, имеют поликристаллическую структуру, что должно способствовать набору прочности керамики при ее обжиге благодаря увеличению числа контактов между спекаемыми частицами и, как следствие, увеличению концентрации вакансий на границах соприкасающихся кристаллических решеток [10]. Однако опробование указанных добавок в выбранном интервале температур не привело к спекаемости изделий и набору их прочности при обжиге. Интенсивное спекание наблюдается только при введении в керамическую массу стекла. Поэтому в дальнейшем в качестве спекающей добавки использовали только стекло марки ХЛ №23.

Проведенные исследования по определению оптимальной концентрации стекла в составе керамической массы показали, что при введении в

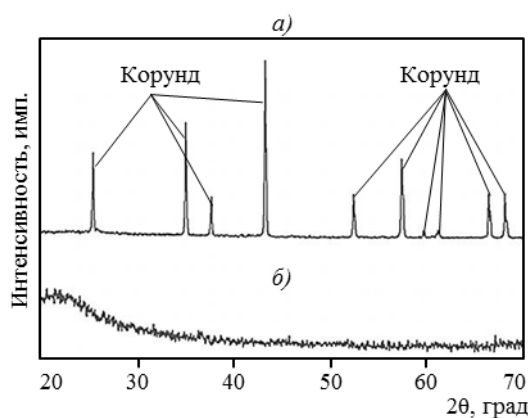


Рис. 2. Дифрактограммы порошков исходных компонентов: а – электрокорунд М10 (кристаллическая фаза – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); б – стекло ХЛ №23 (кристаллические фазы отсутствуют)

состав керамики до 4% (по массе) стекла не происходит интенсивного набора прочности материалов при обжиге, а при введении >10% (по массе) – происходит деформация материалов, сопровождающаяся исчезновением сообщающихся ячеистых пор. Приемлемые значения прочности материалов, составляющие 0,6–0,7 МПа, при сохранении пористости на уровне 85% и отсутствии деформации достигаются при введении в состав керамики 5% (по массе) стекла (рис. 3), поэтому для дальнейших исследований данную концентрацию приняли как оптимальную.

В результате варьирования температурно-временного режима обжига образцов выявлено, что при температурах >1650°C и продолжительности выдержки при заданной температуре не менее 3 ч в материалах происходит образование муллита – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 4), однако наличие муллита не оказывает заметного влияния на прочность материалов, которая сохраняется на уровне 0,7 МПа.

Исследования с помощью методов микроскопии структуры образцов, имеющих оптимальное соотношение прочности и пористости, показали, что они обладают открытоячеистой поровой структурой, повторяющей поровую структуру исходных ППУ-каркасов (рис. 5, а; рис. 6, а), и размеры ячеистых макропор составляют 0,5–2 мм. В обожженных материалах сохраняется зернистость исходных порошков, что свойственно для керамических материалов, получаемых по жидкофазовому механизму спекания (рис. 6, в). Присутствие в самих межпоровых перегородках микропор размером ~1–20 мкм обусловлено наличием межзерновых пустот в спекаемых порошках (рис. 6, г), при этом материалы не содержат пор, образованных за счет рекристаллизации спекаемых частиц. Перегородки также не содержат сквозных пустот, которые могут оставаться в материалах на месте выгорающего при обжиге пенополиуретана [20], что свидетельствует о возможности получения керамических пенофильтров по используемому в данной работе методу (рис. 5, б; рис. 6, б).

Обсуждение и заключения

Задачей работы являлось получение корундовой керамики, обладающей открытоячеистой поровой структурой с объемной долей сообщающихся пор 85–90% и пределом прочности при сжатии 0,5–1 МПа. При этом желательно проведение обжига при температурах не выше 1600–1700°C. Для керамики с заданной поровой структурой использовали метод пропитки шликером пенополиуретановых каркасов, а для достижения указанных температур обжига в состав материалов вводили спекающие добавки. В ряде работ [9, 17, 21, 22] показана высокая эффективность использования добавок, ускоряющих процесс твердофазового спекания корундовой и диоксид-

циркониевой керамики, при достижении температур обжига ~1550–1600°C. Однако полученные в данной работе результаты показали неэффективность использования добавок, механизм действия которых основан на ускорении диффузионных процессов на поверхности частиц корунда. Неэффективная работа таких добавок при обжиге связана с тем, что они действуют только тогда, когда спекаемые частицы имеют между собой плотные контакты с большой площадью соприкосновения [9, 10]. При несоблюдении этого условия диффузии ионов через границы раздела твердых фаз не происходит, поскольку основным затруднением деформирования микрообъемов кристаллической решетки частиц является преимущественная направленность химических связей и, таким образом, обусловленность ориентации движения отдельных элементов решетки. Поэтому указанные выше условия твердофазового спекания реализуются только при обжиге плотной керамики, получаемой прессованием сухих либо увлажненных порошков.

Эффективная работа стекла в качестве спекающей добавки в температурном интервале 1650–1670°C объясняется тем, что образующийся при обжиге расплав стекломассы смачивает и стягивает под действием сил поверхностного натяжения твердые частицы корунда, причем для этого процесса не требуется плотного прилегания частиц друг к другу, так как отсутствие кристаллических фаз в составе стекломассы способствует ее беспрепятственному течению в процессе спекания и связыванию частиц твердой фазы. Вязкое течение жидкой стекломассы в микрообъемах на границах между частями осуществляется совместно группами атомов, для которых характерна сферическая симметрия химических связей, т. е. все связи равноценны и перестройка микро- и макрообъемов тела при деформировании в процессе его спекания осуществляется без затруднений. В результате готовые керамические материалы представляют собой структуры из частиц корунда, склеенные прослойками стеклофазы. При этом для достижения в материалах приемлемых прочностных характеристик при сохранении сообщающейся поровой структуры исходных ППУ-каркасов необходимо 5% (по массе) стекла. При введении большего количества стекла избыточное количество жидкой стекломассы, образующейся при спекании, приводит к деформации получаемых материалов и исчезновению пор из-за интенсивного вязкого течения. Межпоровые перегородки материалов также обладают микропористостью, так как даже при максимальном сближении частиц, происходящем при спекании, стекломасса не заполняет все пространство между зернами корунда, и при этом в обожженном материале остаются не только замкнутые, но и открытые микропоры.

При температурах обжига ~1660–1670°C и увеличении его продолжительности до 3 ч

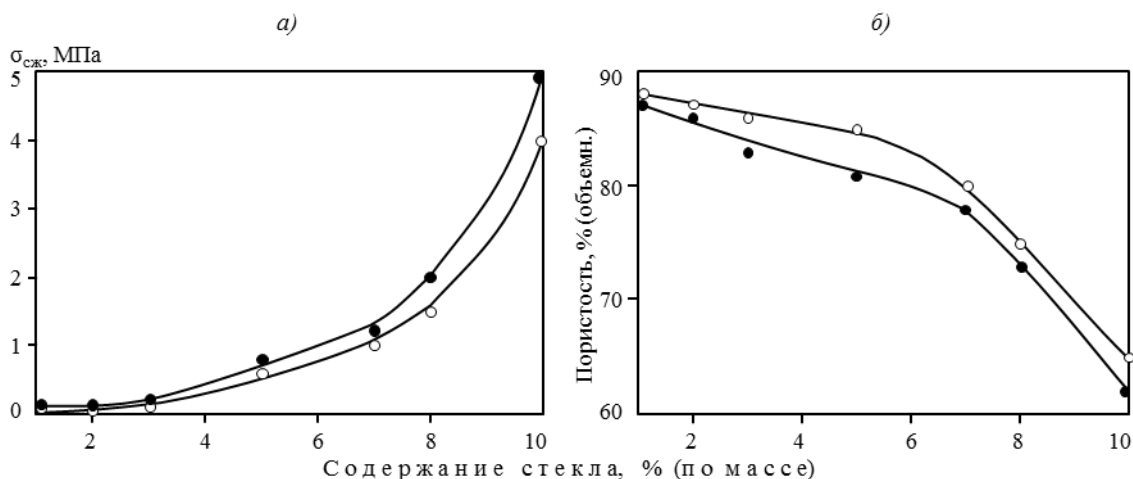


Рис. 3. Влияние концентрации стекла в керамике на технологические характеристики – предел прочности при сжатии (а) и пористость (б) – материалов, полученных при температурах обжига: 1650°C в течение 1 ч (○) и 1670°C в течение 3 ч (●)

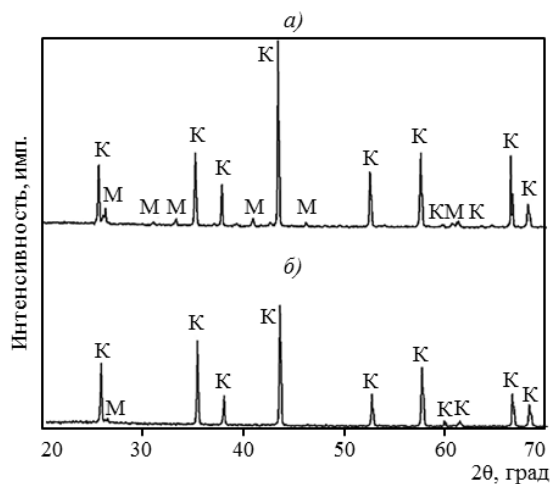


Рис. 4. Дифрактограммы керамических материалов (К – корунд; М – муллит) при температурах обжига 1650°C в течение 1 ч (а) и 1670°C в течение 3 ч (б)

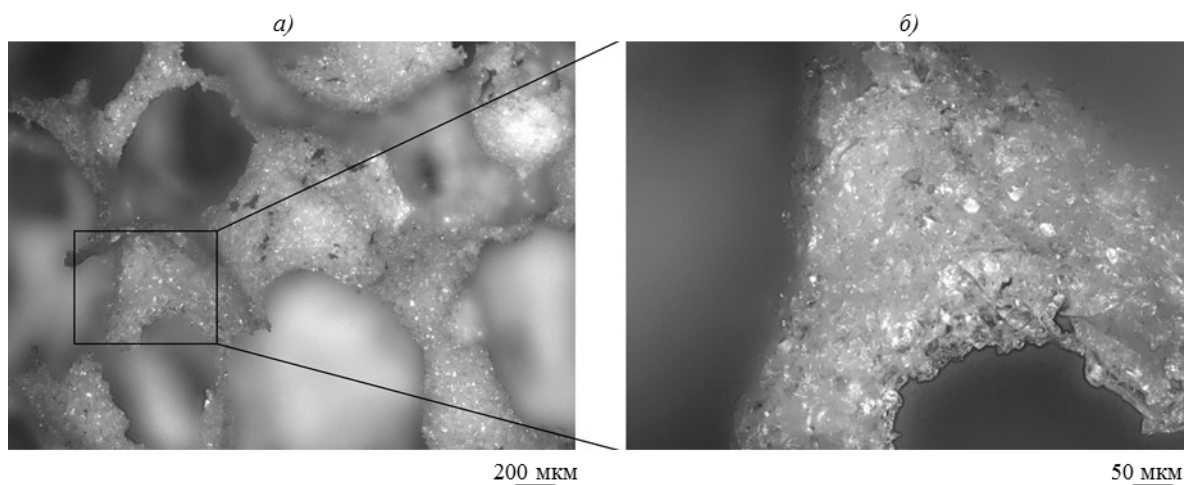


Рис. 5. Поровая структура (оптическая микроскопия, отраженный свет, темное поле) керамических пеноматериалов (температура обжига 1650°C в течение 1 ч) в виде исходных пенополиуретановых каркасов (а) и пенофильтров (б)

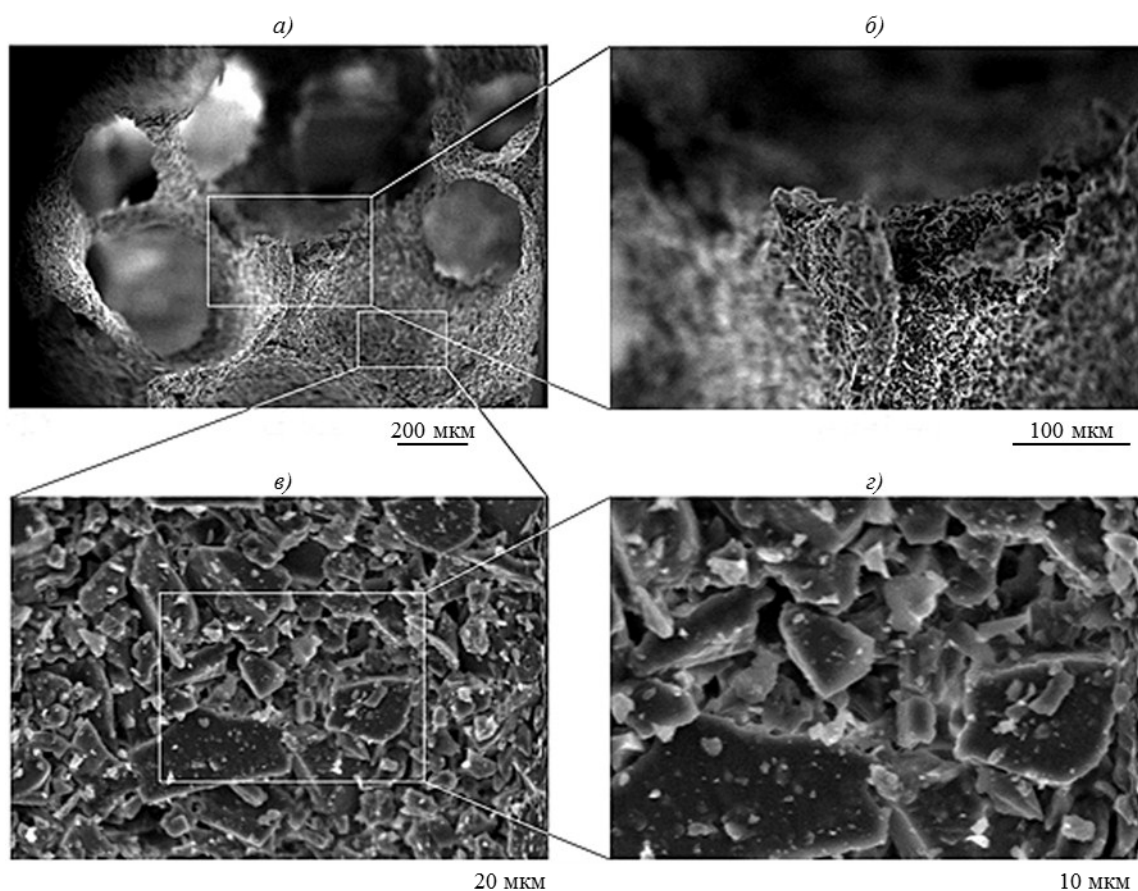


Рис. 6. SEM-микрофотографии образца пенокерамики (температура обжига 1650°C в течение 1 ч)

происходит образование муллита за счет химического взаимодействия между частицами корунда и стеклофазой, богатой оксидом кремния. Однако образование муллита на границах между зернами корунда не приводит к увеличению прочности получаемых материалов, так как муллит, по видимому, не обладает высокой адгезией к корунду, поэтому для достижения в материалах прочности при сжатии $>0,5$ МПа достаточно температуры обжига $\sim 1650^\circ\text{C}$ при его продолжительности 1 ч.

Результаты исследований показали возможность получения керамических пенофильтров на основе оксида алюминия, обладающих ячеистой поровой структурой с открытой пористостью до

85% и пределом прочности при сжатии до 0,6–0,7 МПа. Оптимальным режимом получения таких материалов является обжиг при 1650°C в течение 1 ч при содержании 5% (по массе) стекла марки ХЛ №23 в составе керамики. Для достижения в материалах наибольших значений прочности и уменьшения температуры обжига требуется дальнейшая оптимизация состава керамической массы путем подбора спекающих добавок и фракционного состава порошков оксида алюминия, а также оптимизация состава шликерных суспензий путем подбора электролитов, позволяющих повысить в шликере объемную долю твердой фазы с целью увеличения числа контактов между частицами корунда при обжиге.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Бунтушкин В.П., Каблов Е.Н., Базылева О.А., Морозова Г.И. Сплавы на основе алюминидов никеля // *МиТОМ*. 1999. №1. С. 32–34.
3. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 36–52.
4. Керамический фильтр, содержащий углеродное покрытие, и способ его изготовления: пат. 2456056 Рос. Федерация; заявл. 28.01.08; опубл. 20.07.12 Бюл. №20. 15 с.
5. Анциферов В.Н. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 263 с.

6. Sandoval M.L., Camerucci M.A. Foaming performance of aqueous albumin and mullite-albumin systems used in cellular ceramic processing // *Ceramics International*. 2014. №40. P. 1675–1686.
7. Magnani G., Brentari A., Burresi E., Raiteri G. Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method // *Ceramics International*. 2014. №40. P. 1759–1763.
8. Yang W., Jiang B., Wang A., Shi H. Effect of Negatively Charged Ions on the Formation of Microarc Oxidation Coating on 2024 Aluminium Alloy // *Journal of Material Science and Technology*. 2012. №28 (8). P. 707–712.
9. Aminzare M., Mazaheri M., Golestanifard F., Rezaie H.R., Ajeian R. Sintering behavior of nano alumina powder shaped by pressure filtration // *Ceramics International*. 2011. №37. P. 9–14.
10. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / под ред. И.Я. Гузмана. М.: Стройматериалы, 2003. 496 с.
11. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2015).
12. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α - Al_2O_3 // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 13–17.
13. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №1. С. 16–21.
14. Кириенко Т.А., Балинова Ю.А. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов для керамических материалов, содержащих поливиниловый спирт // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 34–38.
15. Никитина В.Ю., Колышев С.Г., Купцов Р.С. Способы определения площади сечения монокристаллических волокон Al_2O_3 для расчета прочности при растяжении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №2. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-3-3.
16. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Особенности формирования α - Al_2O_3 в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №3. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-3-3.
17. Евтеев А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В. Керамика в системе ZrO_2 - Al_2O_3 с добавками эвтектических составов // *Стекло и керамика*. 2011. №8. С. 23–27.
18. Технология стекла / под ред. И.И. Китайгородского. 3-е изд. М.: Гос. изд-во лит. по стр-ву, архитектуре и строит. материалам. 1961. 517 с.
19. Бучилин Н.В., Прагер Е.П. Реологические характеристики шликерных суспензий на основе оксида алюминия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №5. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-6-6.
20. Vogt U.F., Gorbar M., Dimopoulos-Eggenschwiler P., Broenstrup A., Wagner G., Colombod P. Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. №30. P. 3005–3011.
21. Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В., Макаров Н.А. Расчет оптимальных режимов обжига керамики на основе оксидов циркония и алюминия // *Стекло и керамика*. 2014. №8. С. 15–21.
22. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности спекания оксидной керамики // *Стекло и керамика*. 2011. №7. С. 9–13.