

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

---

На правах рукописи



**ОМАРОВ АСИФ ЮСИФОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ  
ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ  
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ**

Научная специальность 2.6.5 Порошковая металлургия и  
композиционные материалы (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва 2025 год

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
<b>Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований.....</b>	<b>15</b>
1.1. Аллюмооксидная (корундовая) керамика .....	15
1.2. Способы получения тонкодисперсных порошков.....	18
1.2.1. Метод осаждения в газовой фазе.....	18
1.2.2. Гидролиз элементарных органических соединений .....	20
1.2.3. Гетерофазный синтез в жидкой фазе .....	21
1.2.4. Гидротермальный метод.....	21
1.2.5. Процессы в газовой фазе .....	22
1.2.6. Топохимические реакция .....	23
1.2.7. Методы с участием плазмы.....	23
1.2.8. Электроэрозионный способ .....	24
1.2.9. Криохимический метод .....	24
1.2.10. Методы разложения и твердофазный синтез .....	25
1.2.11. Золь-гель метод .....	25
1.3. Влияние легирующих добавок на свойства алюмооксидной керамики...	30
1.4. Технологии изготовления технической керамики.....	33
1.5. Требования к современным огнеупорным материалам .....	36
1.6. Обзор методов формования керамики .....	41
1.6.1. Прессование керамики.....	43
1.6.2. Горячее прессование .....	45
1.6.3 Горячее шликерное литье керамических изделий.....	46
1.6.4. Литейные системы (шликеры).....	48
1.6.5. Применяемые порошки и их влияние на свойства литейных систем ...	51
1.6.5.1. Технологические связки .....	55
1.6.5.2. Методы изготовления литейных систем.....	57

1.6.5.3 Изготовление полуфабриката методом горячего шликерного литья ..	59
1.6.5.4. Спекание керамических изделий.....	62
1.6.6. Вибрационное литье .....	63
1.6.6.1. Технологическое связующее для изготовления керамических материалов с требуемыми свойствами (ВКВС).....	66
1.6.6.2. Исходные материалы, характеристики, способы получения и свойства (ВКВС).....	67
1.7. Заключение .....	77
<b>Глава 2. Объекты и методы исследования .....</b>	<b>79</b>
2.1. Подготовка исходных материалов для исследований.....	79
2.2. Используемое оборудование.....	80
2.3. Методы исследований .....	81
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) .....	81
Рентгенофазовый анализ (РФА) .....	82
Гранулометрический анализ .....	83
Методика определения фракционного состава порошков.....	84
Методика определения удельной поверхности и среднего размера частиц методом воздухопроницаемости .....	87
Определение насыпной плотности сыпучих материалов и плотности после утряски.....	88
Определение сыпучести порошков и угла естественного откоса.....	88
Определение усадки, плотности, пористости и водопоглощения .....	88
2.4 Методика исследования реологических свойств порошков на приборе Revolution .....	90
2.5. Определение физико-механических характеристик материалов.....	95
<b>Глава 3. Исследование порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов .....</b>	<b>97</b>
3.1. Получение и изучение свойств порошка АК12, полученного химическим диспергированием.....	97
3.1.1. Изучение тонкой структуры порошка АК12 и РФА, полученного химическим диспергированием.....	104
3.2. Получение и изучение свойств порошка В-1469, полученного химическим диспергированием.....	107

3.2.1. Изучение тонкой структуры порошка В-1469 и РФА, полученного химическим диспергированием.....	113
3.3. Получение и изучение свойств порошка Al-Mo, полученного химическим диспергированием.....	116
3.3.1. Изучение тонкой структуры порошка Al-Mo и РФА, полученного химическим диспергированием.....	121
3.4. Получение и изучение свойств порошка Al-V, полученного химическим диспергированием.....	126
3.4.1. Изучение тонкой структуры порошка Al-V и РФА, полученного химическим диспергированием.....	130
3.5. Получение и изучение свойств порошка Al-Zr, полученного химическим диспергированием.....	140
3.5.1. Изучение тонкой структуры порошка Al- Zr и РФА, полученного химическим диспергированием.....	146
3.6. Получение и изучение свойств порошков Al-Mg с различным содержанием магния, полученных химическим диспергированием.....	155
3.7. Изучение реологических свойств порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов статическим методом.....	167
3.8. Исследование реологических свойств порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов динамическим методом.....	170
<b>Глава 4. Технология изготовления керамики.....</b>	<b>174</b>
4.1. Технология изготовления керамики полусухим прессованием.....	174
4.1.1. Выбор технологической связки, ее влияние на прессуемость образцов и приготовление шихты.....	176
4.1.2. Сушка образцов и выжиг органической связки.....	182
4.1.3. Разработка режимов спекания спрессованных заготовок.....	184
4.2. Технология изготовления керамических материалов горячим шликерным литьем.....	184
4.2.1. Подготовка порошка перед приготовлением шликера.....	184
4.2.2. Выбор технологического связующего (связка СВ-5).....	187
4.2.3. Исследование свойств шликеров.....	192
4.2.4. Формование заготовок методом горячего шликерного литья под давлением.....	194



4.2.5. Удаление временного технологического связующего .....	195
4.2.6. Обжиг образцов после удаления ВТС.....	196
4.3. Технология изготовления керамических материалов с помощью вибролитья .....	196
<b>Глава 5. Изучение фазового состава, структуры и физико-механических свойств разрабатываемого материала.....</b>	<b>207</b>
5.1. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка АК12, полученного химическим диспергированием литого сплава .....	207
5.2. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка В-1469, полученного химическим диспергированием литого сплава .....	216
5.3. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка Al-Mo, полученного химическим диспергированием литого сплава .....	221
5.4. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка Al-Zr, полученного химическим диспергированием литого сплава .....	226
5.5. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошков Al-Mg с различным содержанием магния, полученных химическим диспергированием литого сплава .....	234
5.6. Изучение физико-механических свойств .....	251
5.6.1. Определение усадки, плотности и пористости спеченного алюмооксидного материала .....	251
<b>ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....</b>	<b>258</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>262</b>
Приложение 1 .....	278
Приложение 2 .....	297

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** В последние годы во всем мире быстро растет интерес к применению керамических материалов. Это обусловлено, в первую очередь, уникальными свойствами, которые присущи только данному классу материалов.

Керамические материалы характеризуются высокими огнеупорностью, электросопротивлением, химической инертностью, твердостью, диэлектрическими свойствами. Современные технологии изготовления способны обеспечить прочность керамик на уровне металлических сплавов. Этот класс материалов отличается высоким сопротивлением различным видам износа, способностью работать в узлах трения продолжительное время практически без использования смазочных материалов и минимальными потерями массы.

Особое место среди керамических материалов занимает корундовая керамика, благодаря сочетанию высокого уровня рабочих свойств с широким распространением сырьевых материалов. Благоприятными дополнительными преимуществами корундовых керамик являются отсутствие в процессе получения агрессивных или токсичных веществ и/или полупродуктов, невысокие температуры и давление, простота оборудования, возможность утилизации промышленных отходов. Актуальной задачей является поиск новых способов получения исходных порошков, обладающих повышенной активностью к спеканию, и обеспечивающих высокий уровень свойств керамики при пониженных температурах обжига.

Разработанный автором в 2009 году метод получения легированных наноструктурированных порошков оксида алюминия позволяет получать порошки, удовлетворяющие названным выше требованиям. На основе таких порошков уже получен ряд новых алюмооксидных керамических материалов, свойства которых значительно превышают таковые у традиционно получаемых материалов данного класса.

Эти результаты показали перспективность получения исходного сырья путем химического диспергирования алюминиевых сплавов с различными легирующими элементами для изготовления новых керамических материалов с повышенным уровнем служебных свойств. В этой связи особую актуальность приобретают исследования влияния вида легирующих элементов на поведение сплавов при химическом диспергировании, на технологию производства керамик из порошков, полученных химическим диспергированием, а также на структуру и свойств новых керамик.

### **Цель и задачи**

Цель диссертационной работы заключается в установлении научных основ получения высокодисперсных порошков оксида алюминия методом химического диспергирования алюминиевых сплавов, а также керамик на их основе с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить рациональные режимы процесса химического диспергирования различных алюминиевых сплавов для получения высокодисперсного гидроксида алюминия.
2. Установить влияние параметров процесса химического диспергирования на структуру, фазовый состав и свойства высокодисперсных порошков гидроксида и оксида алюминия.
3. Разработать технологию синтеза керамических материалов на основе полученных порошков.
4. Изучить структуру и фазовый состав керамических материалов из синтезированных порошков.
5. Определить физико-механические и эксплуатационные свойства керамических материалов из синтезированных порошков
6. Разработать установку по получению легированных порошков гидроксида и оксида алюминия.
7. Разработать и апробировать в промышленных условиях технологии

производства порошков оксида алюминия, керамических материалов и изделий из них различного значения.

### **Научная новизна**

1. Разработан новый метод химического диспергирования алюминиевых сплавов для синтеза высокодисперсных порошков гидроксидов алюминия, легированных кремнием, магнием, литием, молибденом и цирконием. В основе метода лежит процесс химического взаимодействия в системе «жидкость-твердое» с образованием ультрадисперсных продуктов реакции.

2. Установлено влияние температуры и концентрации щелочных растворов на кинетику реакции диспергирования сплавов систем Al-Si, Al-Mg, Al-Li, Al-Mo и Al-Zr. Показано, что увеличение температуры выше 40°C и концентрации щелочи NaOH на 20% приводит к коагуляции выделяющихся в результате коррозии частиц сплава с последующей пассивацией поверхности коагулированных частиц металлгидроксидной оболочкой.

3. Установлена зависимость морфологии частиц порошка от химического состава диспергируемых сплавов. Так, кремнийсодержащие порошки состоят из агломератов нерегулярной формы размером до 20 мкм, составленных из полиэдрических кристаллов размером 2-3 мкм. Порошки с магнием состоят из полых сферических частиц, объемная доля которых возрастает с увеличением содержания магния в исходном сплаве. Литийсодержащий порошок состоит из пластинчатых частиц толщиной от 100 до 600 нм и длиной до 50 мкм. Порошок из сплава алюминия с молибденом представлен агломератами почти сферической формы размерами 50-80 мкм размеры призматических кристаллов укладываются в интервалы 8-15 мкм (объемная доля 60%) и 15-40 мкм (объемная доля 40%). Порошок из сплава алюминия с цирконием состоит из частиц призматической формы с размерами в диапазоне 10-40 мкм.

4. Впервые на систематической основе изучена структура керамических материалов из порошков, полученных химическим диспергированием сплавов

алюминия с Si, Mg, Li, Zr и Mo. Показано, что использование порошков из легированных алюминиевых сплавов приводит к формированию композитной структуры получаемых керамик, представленной комбинацией кристаллических фаз: для сплава с Si образуется комбинация кристаллических фаз - корунд и нефелин, с Mg - корунд и шпинель, с Li - три различных модификации шпинельных фаз и корунд, с Mo - корунд и силикат, а с Zr - корунд, силикат и диоксид циркония.

5. Впервые на систематической основе изучены свойства новых керамических материалов, спеченных из алюмооксидных порошков, легированных различными элементами. Материалы, изготовленные из сплавов с Mg, Li, и Mo имеют пористое строение и содержат от 37% до 67% пор, прочность при сжатии составляет 165 – 280 МПа, а из сплавов с Si, Zr с объемной пористостью до 25%, прочность при сжатии составляет 600 – 1850 МПа.

6. Показано, что при химическом диспергировании сплава В-1469 получаемый порошок «наследует» морфологию структурных составляющих исходного сплава. Частицы порошка представляют собой пластины толщиной от 100 до 600 нм и длиной не более 50 мкм. Установлено, что использование этого порошка, как наномодифицированной вяжущей суспензии, позволяет предотвратить расслоение формовочной массы при изготовлении огнеупорных керамических крупногабаритных изделий сложной формы методом вибрационного литья.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. На основе изучения закономерностей влияния кремния, магния, лития, молибдена и циркония на формирование высокодисперсного легированного гидроксида алюминия разработаны научно-обоснованные технологические режимы их химического диспергирования и последующего спекания полученных порошков.

2. Разработаны технологические параметры процесса химического диспергирования в зависимости от легирования сплавов систем Al-Si, Al-Mg, Al-Li, Al-Zr и Al-Mo. Определены диапазоны температур, концентрации растворов щелочей и скорости перемешивания, позволяющие получать требуемые свойства высокодисперсных порошков гидроксида алюминия. Разработанные режимы защищены патентами РФ: №136796, №163349, №162034, №163349, №111840.

3. Разработаны технологические методы получения керамик с высоким уровнем свойств из порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиевых сплавов, в том числе полусухое прессование, горячее литье из парафиновых шликеров, водное вибрационное литье.

4. Оптимизированы технологические параметры процесса химического диспергирования, что позволило получить порошки, обладающие более высокой активностью к спеканию, снизить температуру обжига до 1550°C и линейную усадку на 8–10% и получить керамику с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

5. Разработан метод химического диспергирования литийсодержащего алюминиевого сплава, позволяющий одновременно, во-первых, получать порошок, который успешно используется для изготовления керамики, способной эффективно отделять радиоактивные нуклиды из водных растворов, а во-вторых, решать проблему утилизации отходов алюминиево-литиевых сплавов, возникающих при механической обработке (например, резанием), для переработки которых методом переплавки нет возможности.

6. Разработан способ получения высококонцентрированной наномодифицированной литийсодержащим порошком вяжущей суспензии для изготовления огнеупорных керамических крупногабаритных изделий сложной формы. Данный порошок использован ООО «НПК «Автоматизированные решения» в качестве компонента, предотвращающего расслоение формовочной массы при изготовлении корундовых тиглей по

технологии вибрационного литья для индукционной плавки высоколегированных сталей, что подтверждено соответствующим актом.

7. Разработан способ получения порошка гидроксида алюминия химическим диспергированием сплава АК12, который обладает бимодальным распределением частиц по размеру, что благоприятно влияет на вязкость парафинового шликера на его основе, литейную способность и концентрацию временного технологического связующего (ВТС) (не более 9% масс.) в шликере. Керамика, изготовленная по данной технологии, обладает пределом прочности при изгибе 450 МПа и удельным электрическим сопротивлением 10-13 Ом м/м<sup>2</sup> при том, что его усадка составляет 9% при температуре обжига в воздушной атмосфере не выше 1530°C. Из данного материала в ООО «НПК «Автоматизированные решения» была изготовлена экспериментальная партия изоляторов, которые имеют допуск по размерам не более 20 мкм, что подтверждено соответствующим актом. Изделия прошли испытания в реальных условиях эксплуатации.

8. Разработан способ полусухого прессования для получения керамики из порошка, синтезированного химическим диспергированием сплава АК12, которая имеет кажущуюся плотность 2,97 г/см<sup>3</sup>, общую пористость 25% и ударную вязкость  $8,5 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>2</sup>. Из данного материала была изготовлена опытная партия изделий в ООО «НПК «Автоматизированные решения» в форме пластин, которые использовали в элементах броневого защиты с поверхностной плотностью не выше 60 кг/м<sup>2</sup>. Согласно испытаниям, проведенным в соответствии с ГОСТ Р 50744-95 на ФГУП «ЦНИИТОЧМАШ», класс защитной структуры бронеодежды с изделиями из разработанного материала – Бр5. Материал рекомендован к внедрению в производство в ООО «НПК «Автоматизированные решения», что подтверждено соответствующим актом.

9. На основе полученных в работе экспериментальных данных была разработана и запатентована (патенты РФ №136796, №163349, №162034,

№163349, №111840) установка для получения ультрадисперсных легированных порошков гидроксида и оксида алюминия.

На способы получения новых керамических материалов 18 патентов РФ. Достигнутый уровень свойств керамических материалов, технология которых предусматривает обжиг при температуре не выше 1550°C в воздушной атмосфере, а также доступность сырья, из которого получены ультрадисперсные порошки (в том числе отходы в виде стружки от токарной обработки), делает сделанные разработки конкурентоспособными по сравнению с известными аналогами.

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой данной диссертационной работы являются общенаучные и специальные методы исследований.

Экспериментальные методы исследования выбирались в соответствии с поставленной целью диссертационной работы.

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования, поверенного высокоточного современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Интерпретация полученных экспериментальных зависимостей и трактовка предложенных теоретических положений не противоречат классическим научным представлениям, принятым в материаловедении и технологии керамических материалов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Новый метод химического диспергирования алюминиевых сплавов для синтеза высокодисперсных порошков гидроксидов алюминия, легированных кремнием, магнием, литием, молибденом и цирконием.

2. Закономерности влияния температуры и концентрации щелочных растворов на кинетику реакции диспергирования сплавов систем Al-Si, Al-Mg, Al-Li, Al-Mo и Al-Zr.



3. Закономерности влияния химического состава диспергируемых сплавов на морфологию, фазовый состав и структуру полученных порошков и керамик на их основе.

4. Технологические методы получения керамик из порошков, полученных методом химического диспергирования алюминиевых сплавов, в том числе полусухое прессование, горячее литье из парафиновых шликеров, водное вибрационное литье.

5. Физико-механические, диэлектрические и фильтрационные свойства новых керамических материалов, спеченных из алюмооксидных порошков, легированных различными элементами.

#### **Степень достоверности результатов**

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно - технической документации, действующей на территории Российской Федерации.

#### **Апробация результатов**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 16 научных конференциях, в том числе: на VIII международной научно-практической конференции под эгидой ЮНЕСКО (г. Москва, 2009 г.), на 8-ой Международной научно-практической конференции «Молодые ученые – промышленности» (г. Москва, 2009 г.), на 2-ой международной научно-практической конференции «Итоги и перспективы интегрированной системы образования в высшей школе России: образование - наука - инновационная деятельность» (г. Москва, 2011 г.), на Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной 30-летию открытия наноалмаза (г. Бийск, 2012 г), на научной конференции «Образование и наука» (г. Москва, 2012 г.), на Седьмой всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (г. Москва, 2013 г.), на 5-ом Международном симпозиуме «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их

основе», (Минск-Раков, Беларусь, 2014г), на Международной научно-технической конференции молодых учёных «Инновационные материалы и технологии» (г. Москва, 2017, 2018, 2019 г.г.), на Международной научно-технической конференция «Пром-Инжиниринг» (г. Москва, 2019, 2020, 2021г.г.), на научно-технической конференция «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» (Пермь, 2018), на Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2018 г.), на СХЛI Международной научно-практической конференции «Научное сообщество студентов: междисциплинарные исследования» (г. Новосибирск, 2022 г.)

**Вклад соискателя.** Основные научные результаты диссертации получены автором лично или при определяющем вкладе со стороны автора. Все экспериментальные исследования были запланированы и выполнены при непосредственном участии автора, под его руководством. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач работы, обработке полученных результатов, их анализе и обобщении, формулировке выводов и научных положений.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации представлены в 50 работах, в том числе в 37 публикациях в рецензируемых научных изданиях, из них 32 в изданиях, входящих в перечень ВАК, из них 17 включены в международные системы цитирования, 5 статей – в базы данных Web of Science и Scopus, и в 18 патентах РФ на изобретение.

## Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

### 1.1. Алюмооксидная (корундовая) керамика

Корундовая керамика, занимающая лидирующее место среди оксидных керамических материалов, выделяется благодаря легкодоступному сырью и оптимальному сочетанию механической прочности, электрофизических и химических характеристик, при этом под корундовыми изделиями подразумеваются те, что содержат свыше 95% оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [1,2,3,4].

В природе встречается только одна модификация оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в виде следующих минералов: корунда, сапфира, рубина. Эта модификация имеет высокую износостойкость и твердость.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  характеризуется гексагональной симметрией  $R\text{-}3c$ ,  $Z = 6$ , где анионы кислорода образуют гексагональную близкую к плотнейшей упаковку, а катионы алюминия занимают  $2/3$  октаэдрических пустот. Остальные модификации —  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ - и  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  — искусственные. Они монотропно переходят в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , но с большими объемными изменениями [5,6,7].

Изготовление изделий из корундовой керамики для электроизоляционных и конструкционных целей часто происходит из технического алюминия, который предварительно обжигают для превращения его из  $\gamma$ -формы в  $\alpha$ -форму, сопровождаемое усадкой примерно на 14%, что существенно влияет на изменение объема при термической обработке формованных изделий [8,9].

В процессе обжига алюминия зерна  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рекристаллизуются, увеличивая хрупкость сферолитов и упрощая их дробление. При температуре 1300-1350°C  $\gamma$ -форма  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полностью переходит в  $\alpha$ -форму, а дальнейшее повышение температуры до 1450°C приводит к росту уже сформированных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  до размеров около 1 мкм, что считается идеальным условием для обжига алюминия. Увеличение температуры до 1700-1750°C

вызывает рост кристаллов до 5-10 мкм, усложняя их измельчение, при этом с ростом кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  их поверхностная энергия и химическая активность уменьшаются [10,11,12].

Основным фактором успешного обжига алюминия является его равномерность, достигаемая в туннельных печах, где процесс обжига обычно занимает от 15 до 30 часов, с тем, что поддержание максимальной температуры происходит в течение 3-4 часов, после чего алюминий подвергают измельчению [13].

В производственной среде измельчение алюминия осуществляется с использованием шаровых, трубчатых, вибрационных и струйных мельниц, причем процесс может проводиться как на сухую, так и на мокрую, при этом шаровые и вибрационные мельницы наиболее распространены при малых объемах производства. Для предотвращения контаминации алюминия мельницы защищаются корундовой облицовкой или износостойкой резиной, а общая продолжительность измельчения составляет 40-50 часов [14].

Для снижения концентрации щелочных оксидов, в глинозем перед обжигом вводят не более 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [15].

Исходя из спецификаций и габаритов изготавливаемых элементов при создании заготовок применяют множество подходов, среди которых выделяют полусухое формование под усилием, включая изостатическую технику, заливку шликера в формы из гипса, метод горячей заливки под давлением в формы из металла и технологию литья через пленку [16].

При литье под давлением горячих шликеров, для придания им литейной способности, в них вводят 15-18 % временного технологического связующего, содержащего в основном парафин и олеиновую кислоту. Количество связки зависит от степени обжига глинозема, его дисперсности. Температура выжигания связки 1100-1200°C. В некоторых случаях практикуют частичное удаление парафина нагреванием до 240-260°C. Остающиеся при этой

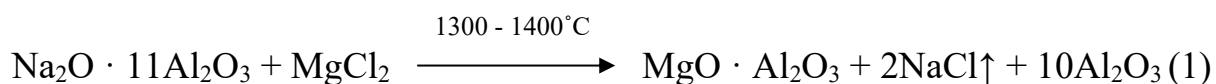
температуре тяжелые фракции парафина придают изделию прочность, достаточную для дальнейших операций [17,18].

Процесс обжига изделий из корунда проводится в печах с высокой температурой, как в присутствии кислорода, так и в атмосфере инертных газов или вакууме, где температурные условия для обжига корундовых изделий с чистотой 99-99,5%  $Al_2O_3$  и размером частиц 1-2 мкм без добавления веществ, ускоряющих спекание, лежат в диапазоне 1710-1750°C, при котором достигается плотность 3,75-3,85 г/см<sup>3</sup>, что эквивалентно относительной плотности 0,94-0,96, и дальнейшее повышение температуры до 1800-1850°C в атмосферных условиях с продолжительным временем выдержки не ведет к значительному увеличению уплотнения из-за наличия закрытых пор внутри кристаллов и процесса рекристаллизации, при этом пористость спеченного корунда преимущественно представлена закрытыми внутрикристаллическими порами с округлой формой [19,20].

В процессе создания керамических изделий из корунда с высокой плотностью и устойчивостью часто используется добавление MgO в пропорции от 0,3 до 1,0% [21], которое, не уменьшая температуру спекания, значительно влияет на формирование кристаллов  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ , ограничивая их рост до 15 мкм и вызывая замедление кристаллизации за счет появления магнезиальной шпинели ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) с толщиной нескольких молекулярных слоев [22].

Благодаря наличию MgO, корундовая керамика с мелкокристаллической структурой приобретает улучшенные механические характеристики, что делает ее предпочтительным выбором для изготовления конструкционных и режущих материалов (резцы для металлов, фильеры, нитеводители и т. п.) [23,24].

Так как зачастую MgO вводят в порошок виде  $MgCl_2$ , который вступает в реакцию с оксидом алюминия (см. реакцию 1), то еще одновременно происходит удаление оксида натрия из глинозема.



## 1.2. Способы получения тонкодисперсных порошков

Внедрение передовых технологий [25,26] открывает возможности для решения комплекса трудоемких проблем, ассоциируемых с порошкообразными веществами, что напрямую влияет на качество конечных продуктов.

Получение керамического порошка является начальной и критически важной стадией производства керамики, на которой в значительной мере определяются её будущие характеристики. Исследование влияния структуры порошковых материалов на процесс спекания, особенности микроструктуры и свойства конечной керамики привело к формированию концепции "идеальных" порошков. Такие порошки должны иметь размеры частиц в десятки нанометров, не склоняться к слипанию, сохранять объем стабильным на протяжении времени и обеспечивать однородное распределение элементов внутри каждой частицы [27].

Большая часть обычных механических методов производства порошков, в том числе использование шаровых и вибрационных мельниц, зачастую оказываются неспособными удовлетворить строгим требованиям для создания качественной керамики, что подчеркивает необходимость применения химических технологий для разработки порошков высокого качества [28].

### 1.2.1. Метод осаждения в газовой фазе

Процесс химического осаждения из газовой фазы [29], известный как CVD, играет немаловажную роль в областях материаловедения и микроэлектроники, обеспечивая создание высококачественных, равномерных слоев на твердых поверхностях посредством химических реакций между газообразными или парообразными предшественниками, причем CVD

применяется для синтеза множества материалов, в числе которых поликристаллический кремний, диоксид кремния, нитрид кремния, разнообразные металлы и их оксиды [30]. Среди многочисленных вариантов CVD находятся технологии, активизируемые плазмой, например, микроволновое плазменное химическое осаждение и усиленное непрямо́й плазмой CVD, которые минимизируют риски радиационного повреждения подложки и сокращают тепловые эффекты благодаря разделению областей разложения и осаждения, в то время как другие подходы, такие как атомно-слоевое осаждение, пламенное разложение, CVD с использованием горячей нити и металлорганическое CVD, расширяют спектр покрытий для целевого использования, особенно в производстве микроэлектроники, где критически важны однородность и равномерность слоев [30].

Получение поликристаллического кремния, диоксида кремния и нитрида кремния с помощью химического осаждения из газовой фазы представляет собой основополагающую процедуру в области микроэлектроники [30], при этом поликристаллический кремний производят из силанов путем их термического распада в условиях низкого давления, в то время как диоксид кремния и нитрид кремния синтезируются через окислительные реакции или взаимодействие силана с другими газами, например, аммиаком для получения нитрида кремния.

Применение методов физического осаждения из плазменной фазы в условиях вакуума [31], в числе которых выделяется метод конденсации с ионной бомбардировкой, позволяет формировать однослойные, многослойные и композитные покрытия с определенными свойствами, в то время как процедура химического осаждения из газовой фазы активно используется для нанесения чистых и точно подогнанных покрытий на твердые поверхности посредством химического взаимодействия газообразных или парообразных исходных веществ, особенно в секторе микроэлектроники для создания диэлектрических и проводящих слоев, включая

поликристаллический кремний, диоксид кремния и нитрид кремния с использованием разнообразных химических процессов; среди разновидностей CVD особое внимание уделяется плазмоактивированным методам, таким как микроволновое плазменное химическое осаждение и осаждение, усиленное непрямой плазмой, что позволяет снизить тепловую нагрузку и предотвратить радиационное повреждение подложек, в то время как техники, такие как атомно-слоевое осаждение и металлорганическое химическое осаждение, расширяют возможности для создания многоуровневых кристаллических пленок и применения металлоорганических предшественников соответственно.

Применение методов физического осаждения из плазменной фазы в условиях вакуума, таких как конденсация с ионной бомбардировкой, способствует созданию слоев с однородной, многоуровневой и композитной структурой из таких материалов, как нитриды, карбиды, карбонитриды, бориды и оксиды высокотемпературных металлов, предоставляя гибкие решения для покрытия разнообразных поверхностей. Эти методы выделяются благодаря чистоте процедуры, превосходному сцеплению и настраиваемым свойствам структуры покрытий [32,33].

### **1.2.2. Гидролиз элементоорганических соединений**

Данная технология отличается высокой степенью управляемости, обеспечивая возможность создания как кристаллических формаций, так и аморфных осадков, а также гелей, при этом в процессе гидролиза формируются гидроксиды, которые преобразуются в оксиды в процессе термической обработки, а использование определенной атмосферы при термообработке позволяет получать порошки карбидов и нитридов. Основным ограничением этой методики является высокая стоимость чистых элементоорганических соединений и трудности, связанные с их применением, но недавно с её помощью удалось синтезировать высокодисперсные порошки



оксидов, что позволяет рассматривать этот процесс гидролиза элементоорганических соединений как сочетание осадительных и золь-гель методов [34].

### **1.2.3. Гетерофазный синтез в жидкой фазе**

В гетерофазном синтезе в жидкой среде происходит взаимодействие между твердыми частицами (будь то органические или неорганические) и окружающим их жидким веществом, в результате чего через диффузию ионы или органические группы в твердом состоянии заменяются [35]. Процесс этот основан на обмене катионов или анионов между твердой и жидкой фазами, как, например, в случае реакции твердой смеси солей с насыщенным раствором аммиака, где анионы соли подменяются на анионы ОН, способствуя формированию связей в гидроксидах. Гидротермальный метод, служащий одной из техник гетерофазного синтеза в жидкости, применяется для производства керамических порошков в водной среде или водных растворах под воздействием высокого давления и температуры, обеспечивая химические реакции между веществами, обычно стабильными в других условиях. Гидротермальный метод выделяется своей способностью создавать порошки с высокой степенью дисперсности и отличается энергетической эффективностью и экологичностью благодаря использованию водных растворов и замкнутого цикла процесса, хотя его распространение ограничивает сложность управления оборудованием и высокие затраты на производство.

### **1.2.4. Гидротермальный метод**

В водной среде или при использовании водных растворов [36], гидротермальная технология позволяет создавать керамические порошки при температурах обычно выше 1000°C и под давлением до 100 МПа, условиях, при которых возможны процессы растворения и химической реакции,

недостижимые при обычных условиях. Эти порошки формируются через механизмы, включающие гидротермальное осаждение, декомпозицию и кристаллизацию. Исследование представляет методику синтеза ультрафинных порошков с размером частиц в диапазоне 9-35 нм при температуре от 373 до 975 К [37] и давлении 100 МПа через гидротермальное окисление металлов и их сплавов, что способствует получению более тонких порошков при использовании сплавов; благодаря энергосберегающим и экологически чистым характеристикам, поскольку процедура проводится в закрытой системе с водными растворами, гидротермальный метод отмечен за его энергоэффективность и экологическую безопасность, но его популярность ограничивается периодичностью процесса, высокими издержками и сложностями в обслуживании оборудования.

#### **1.2.5. Процессы в газовой фазе**

В области создания керамических материалов, процессы, проходящие в газовой среде, обрели широкое распространение, где особо выделяются техники осаждения из паровой фазы [38] и реакции с участием газов для синтеза порошков из оксидов, нитридов, карбидов и других соединений, проводимые при разнообразных давлениях - выше, ниже или равных атмосферному. В Японии была разработана технология для изготовления сверхтонких порошков без содержания кислорода с помощью метода осаждения из газовой фазы [39], в которой реагенты-газы протекают через ряд горизонтально расположенных нагревателей сетчатого или линейного типа, обеспечивая высокую эффективность контакта и способствуя их реакции и формированию порошка, что позволяет достигать производства высокочистых порошков без склеивания частиц и с равномерным распределением их размеров в пределах 0,1 до 0,4 мкм [39].

### 1.2.6. Топохимические реакция

Синтез ультрамелких порошков через химическую реакцию между твердыми частицами и газами классифицируется как топохимический процесс, где происходит не только химическое изменение материалов, но и трансформация их физических свойств, включая процедуры окисления, восстановления, карбонизации, нитридирования и другие виды химических реакций, причем уникальность топохимических реакций заключается в их способности протекать на границе разных фаз, что позволяет точно управлять морфологией и размерами частиц получаемого продукта [40].

### 1.2.7. Методы с участием плазмы

Методы получения порошков с использованием плазмы находят широкое применение, особенно для создания бескислородных порошков, генерируя плазму через электрическую дугу, токи высокой частоты, радиационную энергию (например, лазер) или тепло от химических реакций. Исследования показывают [41], что в плазме, созданной с помощью лазерного луча в газовой фазе, можно синтезировать сублимированные порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ , приближенные к монодисперсным. Процесс высокотемпературного синтеза также способствует удалению примесей за счет их испарения из формирующихся частиц, что обеспечивает порошкам, полученным плазмохимическим способом, высокую удельную поверхность. Тем не менее, плазмохимический метод обладает определенными недостатками: синтез частиц проходит при различных температурных условиях, в пределах от  $1000^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, и время пребывания в зоне реакции также варьируется, что приводит к различной спекаемости порошковых частиц [41]. Кроме того, процесс сложно контролировать, а необходимое для его осуществления оборудование обходится очень дорого [42, 43].

### **1.2.8. Электроэрозионный способ**

Применение электроэрозионного метода [44] для создания порошков предполагает использование искрового разряда в среде диэлектрика, что способствует формированию высокодисперсных порошков из металлов и их сплавов, при этом электрическое напряжение подается между двумя электродами, с тем чтобы один, служащий исходным материалом, трансформировался в порошкообразное состояние под действием искрового разряда, который вызывает испарение материала с поверхности рабочего электрода и его последующую конденсацию в диэлектрической среде, формируя мелкодисперсные частицы порошка, которые за счет своей высокой чистоты, равномерности размеров частиц и спекаемости находят применение в разнообразных сферах, таких как аддитивное производство, порошковая металлургия, создание композитных материалов и передовая электроника.

### **1.2.9. Криохимический метод**

При помощи криохимического подхода достигается создание порошкообразных веществ с превосходной дисперсностью, благодаря применению низкотемпературных процедур для заморозки и дальнейшей сублимации растворителя из жидких смесей или взвесей, в которых растворены или равномерно распределены целевые материалы. Эта методика способствует формированию тонких частиц, поскольку скоростное замораживание препятствует увеличению размеров кристаллов и способствует созданию порошков с тонкой и однородной структурой. В последующем, при сублимации растворителя, его преобразование из твердой фазы в газ происходит напрямую, минуя жидкое состояние, что предотвращает слипание частиц. В итоге, производимые таким образом порошки выделяются повышенной площадью поверхности и активностью, представляя собой оптимальный выбор для использования в каталитических

реакциях, электронной промышленности, медицине и других сферах, где необходимы материалы с высоким уровнем дисперсности [45,46].

### **1.2.10. Методы разложения и твердофазный синтез**

Процедуры диссоциации и синтезирования в несформованном виде являются техниками создания керамических порошков, в основе которых лежат процессы, происходящие в твердотельной среде, где разложение часто выступает в качестве одного из этапов, например диссоциации солей и оксидов, сформированных через методы осаждения, электроэрозийные, криогенные химические и прочие подходы [47]. При применении техники диссоциации стремятся максимально ускорить процесс, чтобы предотвратить увеличение размера кристаллов и агрегацию разлагающегося материала и продуктов, полученных в результате, при этом быстрый подогрев приобретает особую значимость в формировании комплексных соединений, поскольку в противном случае исходные материалы или продукты, возникающие после диссоциации, могут образовывать отдельные фазы, нарушая тем самым однородность их распределения в смеси и усложняя их химическое взаимодействие, для ускорения процесса растворы аэролизуют в нагретую печь [48].

Применение техники синтезирования в твердой фазе без формования в брикет и с использованием смесей из высокодисперсных монофракционных порошков демонстрирует эффективные результаты [48].

### **1.2.11. Золь-гель метод**

Использование золь-гель методики становится ключевым элементом в области ультраструктурной технологии, привлекая значительное внимание исследователей благодаря своим технологическим преимуществам в создании керамики и стекла [49]:

- способность формировать полностью плотные аморфные твердые вещества при значительно более низких температурах, чем требуется в классических методиках;
- возможность разработки материалов с инновационными фазовыми составами;
- гибкость в создании материалов с настраиваемым размерным распределением частиц и контролируемым уровнем пористости;
- получение порошков с высокой степенью дисперсности (0,1-0,05 мкм) и чистоты без необходимости в дополнительном измельчении;
- повышение однородности материала за счет перехода от кристаллических структур к растворимым формам;
- обеспечение высокой химической чистоты материала за счет исключения загрязняющих процессов

К ограничениям золь-гель процедуры относится неподходящее применение для создания изделий больших размеров, повышенные затраты на исходные материалы, продолжительность процесса, существенное сокращение объема при формировании монолитных изделий, присутствие остаточных углеродных соединений и потенциальная токсичность органических компонентов для человеческого здоровья.

Термин «золь-гель» стали использовать относительно недавно, и его определение пока не получило четкой и окончательной формулировки, но обычно под этим понятием понимают выражение дисперсного состояния, применяемого в коллоидной химии.

Золи представляют собой коллоидные системы, в которых микрочастицы твердой фазы равномерно распределены в жидкой среде, а их свойства зависят от характеристик твердой фазы, размеров и формы диспергированных частиц, а также от взаимодействия между твердым и жидким состояниями, причем роль диспергированных частиц могут играть как

гигантские молекулы определенных полимерных соединений, так и мицеллы в случае низкомолекулярных соединений с поверхностной активностью.

Гели представляют собой системы, занимающие промежуточное положение между жидкостями и твердыми веществами, образованные объединением крупных молекул (дисперсной фазы) с растворителем (дисперсионной средой), где частицы дисперсной фазы формируют трехмерную сеть, удерживающую дисперсионную среду в своих порах.

Разнообразие гелей классифицируют по их форме и составу: в зависимости от формы выделяют желеобразные гели (лиогеи), осевшие гели (коагеи) и высушенные гели (ксерогеи), а по составу различают неорганические гели, такие как оксиды алюминия, железа, хрома, сульфат бария, карбонат кальция и силикагель ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), органические гели, естественные полимерные материалы вроде крахмала, желатина, агара, каучука и пластмасс, а также синтетические полимеры, включая поливинилацетат и полиакриловую кислоту.

Процесс формирования геля обычно следует последовательности жидкофазных реакций, превращение в золь и последующее гелеобразование (на микроскопическом уровне), что сопровождается увеличением структурной организованности системы.

Следует подчеркнуть, что традиционная золь-гель методика предусматривает изолированный этап формирования золя, однако в сфере производства керамики и стекла понятие золь-гель приобрело более обширное толкование, охватывая также применение металлоорганических соединений, вроде алкоксидов, которые могут подвергаться частичному гидролизу и последующей полимеризации в стандартный гель без предшествующего образования классического золя.

В ситуациях, когда существование коллоидных частиц на определенных этапах процесса остается неопределенным и отсутствуют доказательства

наличия коллоидного золя, более корректным будет интерпретировать термин золь-гель как «затвердевание раствора».

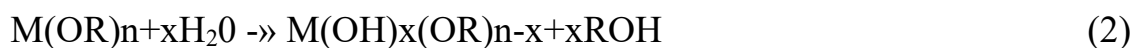
В соответствии с установленной классификацией золь-гель процесс разделяется на два направления: полимеризационное и коллоидное, что влечет за собой различие между полимерными и коллоидными гелями [50].

### *Полимерные гели*

Полимерные оксидные гели [51] чаще всего создаются на основе алкоксидов металлов, обладающих универсальной формулой  $M(OR)_n$ , где  $M$  обозначает ион металла, а  $OR$  представляет собой алкильную (спиртовую) группу; в настоящее время широкий ассортимент алкоксидов металлов доступен благодаря промышленному производству, хотя некоторые из них все еще разрабатываются специально для научных исследований в сфере золь-гель методики.

Гидролиз алкоксидов металлов при введении воды протекает эффективно, и при тщательном регулировании процессов гидролиза и конденсации возможно формирование полимеризованных гидроксидных гелей с заданной структурой. Для синтеза полимерного геля алкоксиды металлов обычно растворяют в ангидридных органических растворителях и подвергают частичному гидролизу путем добавления воды в количестве, меньшем стехиометрического.

Реакция гидролиза может быть представлена следующим образом:



За гидролизом следует поликонденсация с образованием связей  $M-O-M$  по одной из двух следующих реакций:

а) дегидратации:



б) деалкоголяции:





Реакции данного рода классифицируют на две основные группы: в первой группе все катионные компоненты происходят из алкоксида, а во второй - из-за экономических соображений, наличия на рынке или удобства использования некоторые компоненты, способные к легкой диффузии, вводятся в виде растворимых металлических солей.

#### *Коллоидные золи*

Золь-гель, созданный на основе коллоидных золь [52], наиболее точно соответствует классическому определению золя как устойчивой дисперсии коллоидных частиц в жидком носителе. Золи, содержащие металлическое золото или гидроксид железа, известны длительное время, однако характеризуются крайне низкими концентрациями металла.

Для трансформации в гели коллоидные золи могут обладать металлической концентрацией, превышающей аналогичные показатели классических золь в  $10^4$  раз, и именно такая высокая концентрация способствует превращению золя в полутвердый гель благодаря межчастичным взаимодействиям, лежащим в основе первоначального применения термина «золь-гель керамика» в контексте производства материалов для ядерного топлива [53].

Коллоидные гели формируются из растворов металлических солей (таких как хлориды, нитраты, сульфаты) и из оксидных или гидроксидных золь, причем стоит учесть, что не все оксиды и гидроксиды, даже с одинаковым катионом, способны образовывать золи. К примеру, бемит и аморфный осадок, получаемый путем холодного гидролиза нитратов или алкоксидов алюминия, могут превращаться в золь, в то время как байерит не формирует золь [53].

Дополнительно, разнообразные кислоты способны пептизировать золи с различной степенью эффективности. Данный вид золь-гель процесса можно далее классифицировать на подкатегории в зависимости от того, формируются

ли коллоидные золи через механизм осадительной пептизации или же посредством сшивания мельчайших частиц [54].

#### *Диспергированные коллоидные частицы*

В данном подходе к золь-гель процессу образующиеся ультрадисперсные частицы равномерно распределяются в жидкой среде, что приводит к созданию стабильных золь. В области керамического производства этот метод зачастую предполагает диспергирование предварительно высушенных частиц.

### **1.3. Влияние легирующих добавок на свойства алюмооксидной керамики**

Использование корундовой керамики в различных сферах современной промышленности, включая электронику, электротехнику и машиностроение, обусловлено ее удивительным сочетанием характеристик, среди которых выделяются высокая механическая устойчивость, стойкость к износу, устойчивость к высоким температурам, способность проводить тепло и устойчивость к химическим воздействиям, что способствует созданию множества качественных материалов для широкого спектра отраслей [55,56,57].

Усиление механических свойств и улучшение обрабатываемости корундовой керамики, а также достижение требуемой микроструктуры обычно достигается за счет введения в ее состав разнообразных модифицирующих добавок, которые при спекании формируют жидкую фазу, причем согласно мнению отечественных научных кругов и специалистов, наиболее обнадеживающим направлением является использование именно таких добавок [58]. Применение добавок, обеспечивающих образование в процессе спекания эвтектического расплава, позволяет уменьшить температуру спекания до 1300-1550°C. Получаемая керамика характеризуется высокой плотностью, мелкокристаллической структурой (размер кристаллов

до 3-4 мкм) и высокой механической прочностью. После охлаждения эвтектический расплав кристаллизуется без образования стекловидной фазы. Многолетние исследования применения различных модифицирующих добавок позволили классифицировать их по группам.

*Первая группа.* Добавки типа  $R^+_2O-Al_2O_3-SiO_2$  и  $R^{2+}O-Al_2O_3-SiO_2$  ( $R^+$  и  $R^{2+}$  - катионы щелочных и щелочноземельных металлов). Использование добавок  $R^2O-Al_2O_3-SiO_2$  в производстве корундовой керамики не получило распространения вследствие сложностей в достижении высоких механических параметров и компактной микроструктуры. Изучение добавок  $RO-Al_2O_3-SiO_2$  продолжалось до 80-х годов XX века, эти компоненты обеспечивали создание керамических изделий с 2% открытой пористостью и точкой спекания на уровне  $1450^\circ C$ , обладающих изгибной прочностью в 300 МПа [59].

*Вторая группа.* Система типа  $R_xO_y-TiO_2$ , где в качестве  $R_xO_y$  используются  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $SrO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$ . При введении таких добавок керамические материалы достигают спекания в диапазоне температур  $1350-1450^\circ C$ , что ведет к формированию структуры с открытой пористостью менее 1%, при этом предел прочности при трехточечном изгибе составляет 390 МПа [59].

*Третья группа.* Добавки типа  $R^{2+}O-B_2O_3-SiO_2$ . Изучение систем добавок началось в 50-х годах XX века, и до сих пор эти компоненты вызывают интерес среди исследователей, позволяя производить плотную керамику с температурой спекания  $1450^\circ C$  и прочностью при изгибе в диапазоне 250-270 МПа [59].

*Четвертая группа.* Представляет собой комбинацию добавок первых трех групп:  $[Ri]^{2+}O-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , где  $Ri$  и  $R_2$  - катионы щелочноземельных металлов. Применение добавок указанного класса дает возможность на стадии спекания при  $1450^\circ C$  создавать керамические изделия с открытой пористостью, стремящейся к нулю, и прочностными показателями в рамках 370-420 МПа [60].

Особое внимание уделяется изучению многокомпонентных добавок, где каждый элемент наделен специфической функциональной ролью, направленной на снижение пороговой температуры образования расплава, совершенствование микроструктуры и усиление механических свойств.

Существует оригинальный метод выбора добавок для получения керамических материалов, который учитывает различные факторы (строение и характер образующейся жидкой фазы, температура ее появления, энергия связи катион-модификатор-кислород в многокомпонентном расплаве, геометрия и электростатическое состояние поверхности раздела твердой и жидкой фаз). На основании данного метода предложен ряд эвтектических систем, введение которых в корунд, либо в систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  позволяет получать керамические материалы высокой плотности при температурах спекания 1300-1550°C [61, 62].

Многолетний опыт показывает, что перспективность использования эвтектических добавок в системе  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , в том числе трехкомпонентных с модификаторами  $\text{Ca}_{2+}$ ,  $\text{Mg}_{2+}$ ,  $\text{Fe}_{2+}$ ,  $\text{Zn}_2$ , теоретически и экспериментально подтверждена [63].

Хорошие свойства имеет керамика с добавками  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , для получения которой исходным сырьем является гидроксид алюминия. Введение в состав керамики тетрагонального диоксида циркония улучшает спекание, обеспечивает существенное упрочнение материала, уменьшает открытую пористость. В частности, плотный керамический материал с максимальной прочностью  $630\pm 55$  МПа получен с добавками  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (5% вес.) и диоксида циркония (30% вес.) при температуре обжига 1450°C [64].

Одним из перспективных направлений в технологии получения высокоэффективной корундовой керамики является введение добавки  $\text{MnO-TiO}_2$ , имеющей температуру плавления 1290°C. В качестве основного сырья для изготовления керамики с этой добавкой используется глинозем.

С ростом температуры спекания происходит увеличение средней плотности и уменьшение открытой пористости керамики. Керамика с практически нулевой открытой пористостью и пределом прочности при изгибе  $280 \pm 20$  МПа может быть получена обжигом при  $1300^\circ\text{C}$  (время выдержки 5 час). Повысить среднюю плотность до  $3,75 \text{ г/см}^3$  и предел прочности при трехточечном изгибе до 310 МПа возможно совместным введением в глинозем добавок MnO-TiSb и MgO.

Использование добавки MgO-TiO<sub>2</sub> позволяет получать обжигом при  $1550^\circ\text{C}$  керамику со средней плотностью  $3,80 \text{ г/см}^3$  и пределом прочности на уровне 320 МПа [65].

Введение более кислого оксида SiO<sub>2</sub> вместо TiO<sub>2</sub> дает при той же температуре материал со средней плотностью  $3,68 \text{ г/см}^3$  и прочностью 280 МПа.

Особый интерес представляют добавки типа  $[\text{Ri}]^{2+}\text{O}-[\text{R2}]^{2+}\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащие двухвалентные катионы различных типов. Например, при использовании добавок CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> (температура плавления эвтектики  $1295^\circ\text{C}$ ) получена керамика со средней плотностью  $3,70 \text{ г/см}^3$ , нулевой открытой пористостью, пределом прочности при изгибе  $320 \pm 20$  МПа.

В последнее время активно ведутся исследования применения комбинаций добавок, например, CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [66,67].

#### **1.4. Технологии изготовления технической керамики**

Процесс создания керамических изделий включает последовательные этапы подготовки керамических смесей, формирование полуфабрикатов и процедуру обжига для достижения спекания. В отношении керамики, используемой в конструкционных технических целях, следует решить ряд задач, в том числе производство изделий с плотностью, приближенной к максимально возможной, создание структуры без дефектов с мелкими частицами, а для материалов композиционного типа требуется специфическое

распределение фаз и обеспечение высокой прочности в местах соединения различных компонентов; критично важно производить изделия сложных форм с минимальным применением дорогой механической обработки, традиционные методы производства технической керамики хорошо изложены в научных публикациях [68,69,70]. В некоторых случаях классические методики прессования и обжига не способны в полной мере удовлетворить выставленные критерии, особенно это заметно при попытках создать изделия из ультрамелких порошков с размером частиц в субмикронном диапазоне, где традиционные подходы к использованию порошков с таким уровнем дисперсности не позволяют полностью раскрыть их потенциал для повышения механических характеристик материала [71]. Проблематика возникает уже на этапе создания исходных порошков, ведь для обеспечения стабильности ультрамелких структур в материале требуется гетерогенность на уровне субмикронов, а в последующих фазах процесса, когда пористая заготовка преобразуется в плотное вещество, необходимо сохранение высокого уровня однородности и мелкозернистости структуры, что достигается за счет предотвращения рекристаллизации во время промежуточных этапов обжига [72-74]. Для преодоления этих трудностей были разработаны методы, основанные на интенсивных термомеханических воздействиях, например, динамическое прессование, при этом для достижения желаемого структурного состояния материала существует оптимальное соотношение между механической работой, выполняемой над порошковым веществом, и количеством подводимой к нему тепловой энергии [75].

В ответ на выявленные проблемы были созданы новейшие технические подходы, опирающиеся на установленные законы взаимодействия порошковых материалов при воздействии температуры и давления, а также инновационные методы изготовления керамических изделий. Среди методик, обладающих значительным практическим потенциалом, выделяются инжекционное литье изделий нестандартной конфигурации, процесс спекания

в компрессионных печах с использованием газа специфического состава под давлением и горячее изостатическое прессование. Среди технологических новинок, появившихся на основе последних научных открытий в области тугоплавких соединений, стоит отметить методы ультрабыстрого спекания с применением микроволн, деформирование в условиях сверхпластичности, методы высокоскоростного компактирования и лайнксайд-процесс, который включает изготовление композитных изделий (керамика-керамика или керамика-металл-керамика) путем пропитки пористых керамических основ металлическими расплавами с последующим контролируемым переводом инфильтрата в тугоплавкое соединение.

Производственный процесс создания керамических изделий, укрепленных волокнами или нитевидными кристаллами с высокими физико-механическими характеристиками, охватывает ряд операций:

1. Начиная с подготовки исходных материалов, включая их дробление, окисление, эцтинг, разделение агломератов и прочее;
2. Переходя к приготовлению матричных порошков и укрепляющих элементов для их дальнейшего объединения;
3. Далее происходит смешивание составляющих для формирования однородных смесей;
4. Затем подготавливаются смеси к процессу формования, включая процедуры сушки, гранулирования и тому подобное;
5. Завершается этот процесс формованием и спеканием полученного продукта, при необходимости под действием давления.

При разработке новых керамических материалов, предназначенных для работы в условиях неоднородных температурных воздействий, таких как термоудар, инженеры применяют специфические технологические методы для формирования структуры, которая демонстрирует усиленное сопротивление формированию термических трещин, что достигается, например, за счет создания пористости с помощью выгорающих добавок или

включения оксидных волокон и нитевидных кристаллов. Материалы, обладающие такими структурными характеристиками, обычно имеют меньшую прочность по сравнению с плотно спеченной керамикой, что требует компромисса между прочностью и термостойкостью, что соответствует общепринятому критерию оценки термостойкости:  $R_1 = \sigma_B(1-\mu)/E \cdot \alpha$ ;  $R_2 = R_1 \cdot \lambda$  (где  $\sigma_B$  – предел прочности при растяжении,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль нормальной упругости,  $\alpha$  – коэффициент термического расширения;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности). Так, для повышения  $R_1$  (при определенных  $\mu$  и  $\alpha$ ) необходимо повысить  $\sigma_B$  и снизить  $E$ . Улучшение теплопроводности, особенно в случае керметов, способствует более быстрому выравниванию возникающего температурного градиента, однако при этом критически важно учитывать риск разрушений, вызванных термической усталостью из-за разницы в коэффициентах теплового расширения различных фаз. Задача создания керамического конструкционного материала, объединяющего в себе высокие показатели прочности и термостойкости, постоянно остается в центре внимания специалистов в данной области [76,77].

### **1.5. Требования к современным огнеупорным материалам**

Процессы в современных промышленных печах и установках осуществляются при высоких температурах, часто до 1500°C, иногда до 2000°C. В условиях длительного высокотемпературного нагрева при возможных резких колебаниях рабочего режима не должны изменяться механические и химические свойства огнеупорных материалов. Эти материалы должны быть стойкими к воздействию расплавов (например, стали, чугуна, стекла), печных газов, шлака и пыли. Наконец, поскольку в печах протекают окислительно-восстановительные реакции, необходимо, чтобы огнеупорные материалы были стойкими к воздействию активных компонентов печной атмосферы. Они должны обладать огнеупорностью (не ниже 1580°C), высокой температурой начала деформации при нагружении,



постоянством объёма, термической и химической стойкостью, теплоизоляционной способностью и др. На практике, как правило, имеет место одновременное воздействие многих факторов, что ставит огнеупоры в крайне сложные условия службы, поэтому к их качеству предъявляются очень высокие требования.

Качество и себестоимость металлургической продукции в последние годы во многом определяется стойкостью используемых огнеупорных материалов [78,79]. Снижение удельного расхода огнеупорных материалов на 1 т готовой продукции во всех отраслях промышленности является следствием использования высококачественных огнеупорных материалов, обеспечивающих возможность длительной эксплуатации тепловых агрегатов во все более интенсивных и жестких условиях, зачастую определяющих качество готовой продукции и время эксплуатации агрегата. В этой связи повышению качества огнеупорных материалов и увеличения срока службы огнеупоров металлургических агрегатах уделяется большое внимание [80-83].

Производство предметов со сложными формами, таких как тигли, капсулы и фигурные подставки, сталкивается с серьезными производственными вызовами, особенно в аспекте их формирования, где виброуплотнение, использующее тиксотропные характеристики керамической массы, выделяется своей практичностью, обеспечивая возможность создания крупногабаритных высокотемпературных изделий с комплексными контурами, чего часто нельзя достичь методом полусухого прессования из-за высоких затрат и технологических ограничений [84].

Немаловажный фактор, влияющий на срок жизни огнеупорных материалов в современных тепловых агрегатах, это термостойкость, т.е. способность выдерживать большие разности температур или быстрый нагрев или охлаждение без разрушения. При интенсификации производственных процессов частота теплосмен значительно увеличилась, что привело к повышению требований к используемым материалам.

Анализируя опыт эксплуатации современных тепловых агрегатов в различных отраслях промышленности можно сформулировать ряд требований к материалам, которые могут быть использованы для изготовления крупногабаритных керамических изделий сложной формы:

- Изделия должны выдерживать эксплуатацию в тепловых агрегатах при температурах порядка 1700 °С
- Предел прочности при сжатии не менее 70 МПа
- Температура деформации под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> не менее 1700 °С
- Термостойкость (1300 °С – вода): не менее 10 циклов,
- Стойкость к воздействию восстановительной атмосферы или высокотемпературных агрессивных сред, в том числе расплавов жаропрочных сплавов.

Конфигурация и размеры огнеупоров, применяемых в тепловых агрегатах различных отраслей промышленности очень разнообразны. Это могут быть тигли, капсулы, разливочные желоба, горловины, лётки, части литниковой системы, другая оснастка (огнеприпас) для термообработки и синтеза материалов, фасонные детали футеровки и т.д. В основном геометрия крупногабаритных штучных огнеупоров продиктована требованиями технологии строительства и ремонта тепловых агрегатов. Зачастую конфигурация крупногабаритных огнеупорных изделий ограничивается возможностями оснасток и методами изготовления. Требования к конфигурации изделий продиктованы требованиями технологии и определяться конструкторской документацией на конкретный вид изделия. Исходя из представленных требований разрабатывается конструкция огнеупора и подбирается способ изготовления. Создание нового огнеупорного изделия – это плод совместной работы эксплуатационников, технологов и материаловедов. В конечном итоге геометрические параметры (габаритные размеры и форма) изделий должны отвечать требованию потребителей и

обладать хорошей технологичностью при изготовлении самого изделия и для обеспечения ремонта теплового агрегата.

В настоящее время наметилась тенденция увеличения размеров штучных огнеупорных материалов. Это позволяет упростить конструкцию футеровок тепловых агрегатов. Увеличение времени работы теплового агрегата в основном зависит от стойкости огнеупоров и уменьшения времени простоя агрегата, в том числе и во время ремонта. Ускорение ремонта тепловых агрегатов во многом зависит от стабильности качества используемых материалов. Здесь под стабильным качеством следует понимать стабильные геометрические размеры штучных огнеупоров.

Исходя из принципа обеспечения взаимозаменяемости и для унификации и стабильности технологических процессов геометрия готовых изделий должна иметь незначительные отклонения. Общие требования по предельным отклонениям крупногабаритных штучных огнеупоров можно сформулировать следующим образом:

- отклонения по длине, высоте, и ширине изделия не должны превышать 1 %.
- отклонения от concentричности окружностей не должно превышать половины поля допуска на номинальный диаметр большей окружности.
- отклонение от параллельности торцевых плоскостей изделий не должны превышать половины поля допуска на номинальный размер между этими плоскостями.

Строение керамики оказывает решающее влияние на все рабочие характеристики изделий и притом в значительно большей мере, чем это имеет место у плотных материалов [85].

Одной из важнейших характеристик структуры керамических материалов являются пористость, форма и размер пор. Форма пор очень сложна и неодинакова, а их размеры изменяются в больших диапазонах. У двух материалов при одинаковой протяженности каналов или одинаковой

открытой пористости, но при различных геометрических характеристиках этих пор, могут кардинально отличаться свойства. Поэтому важно понимать роль перечисленных выше характеристик пористых материалов, а также представлять классификацию пор и закономерности их образования.

В работе [86] поры классифицируются по различным характерным параметрам, которыми служат такие, как размер, форма, расположение, происхождение и многие другие.

Стрелов К. К. в «Технологии огнеупоров» [87] классифицирует пористость по принципу проницаемости на две группы: открытая и закрытая (рис. 1.1.).

Открытая пористость «По» – поры сообщаются с окружающей средой и между собой, заполняются водой при обычных условиях насыщения (погружении в ванну с водой). Открытые поры увеличивают проницаемость и водопоглощение материала, снижают морозостойкость [88]. Открытая пористость характеризуется количеством открытых пор, состоящих из сети капилляров, каналов и трещин, сообщающихся между собой и поверхностью материала.

Закрытая пористость характеризуется наличием в материале изолированных недоступных замкнутых пор, форма которых часто зависит от типа связей в твердом теле и, как следствие, от вида кристаллической решетки и формы кристаллов.

Поры, небольшие трещины, каналы, полости и другие пустоты, в которых жидкости могут перемещаться под действием капиллярных сил, называются капиллярными и относятся к открытым порам. Эти поры бывают проницаемые и непроницаемые [89]. Проницаемые поры являются канальными при сечении  $> 5$  мкм и неканальными при  $< 5$  мкм. Такое деление было принято для огнеупоров, работающих в контакте с металлургическими шлаками. Однако критический размер пор, при котором происходит капиллярная инфильтрация расплава, зависит не только от состава огнеупора и расплава, но и от величины

внешнего гидростатического давления и способности расплава к адсорбционному понижению прочности [90].

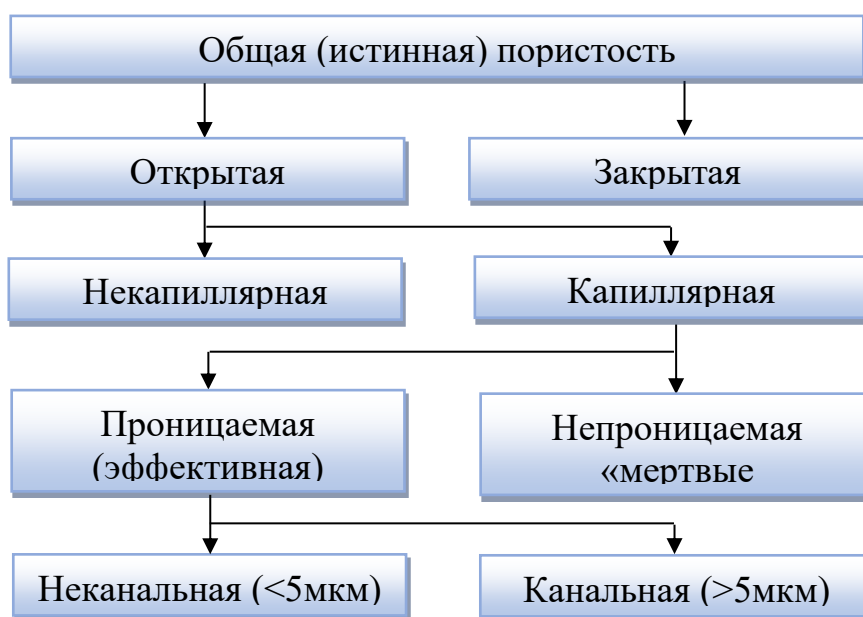


Рисунок 1.1 - Общая классификация пористости по принципу проницаемости

Для достижения заявленных требований по огнеупорности, стойкости к восстановительным атмосферам и высокотемпературным агрессивным средам и принимая во внимание экономическую составляющую можно подобрать исходный материал для изготовления изделий. Один из подходящих материалов является корунд. Наличие различных примесей в составе корундовой керамической смеси сильно влияет на эксплуатационные характеристики изделий.

## 1.6. Обзор методов формования керамики

Важной особенностью технологии керамики является то, что процесс придания формы заготовке керамического изделия предшествует обжигу, в ходе которого в результате спекания происходит формирование структуры и часто фазового состава конечного камнеподобного материала. Заготовки формуют из систем дисперсных частиц, связи между которыми на этом этапе

намного слабее и разрушаются обратимо в отличие от прочных, но хрупких фазовых контактов в конечной спекшейся керамике. Следует иметь в виду, что в процессе формования заготовки происходит некоторое уплотнение материала. Процесс уплотнения рыхлой массы заключается в разрушении ее первоначальной структуры для достижения плотного расположения частиц под воздействием статических или динамических сил, причем, несмотря на разнообразие природы сил от рабочего инструмента на уплотняемый материал, их можно классифицировать на статические технологии (прессование, катание), динамические технологии (бесударная вибрация, ударно-вибрационные и ударные) и методы, сочетающие в себе как статическое, так и динамическое воздействие [91].

Различают следующие основные группы методов формования:

1. Прессование [92]. Прессование под действием сжимающего давления, при котором происходит уплотнение порошка за счет уменьшения пористости;

2. Пластичное формование [93]. Выдавливанием прутков и труб через мундштук (экструзия) формовочных масс с пластификаторами, увеличивающими их текучесть;

3. Литье [94]. Шликерное литье для изготовления тонкостенных изделий любой сложной формы, в котором для формования используют жидкие суспензии порошков.

4. Виброформование [95].

Анализируя ключевые методы формирования изделий, становится очевидным, что для придания объектам определенной конфигурации необходимо прикладывать усилия, инверсно зависящие от количества связующего вещества в формуемом материале, например, в материалах на глиняной основе роль связки играет вода, создавая тонкие пленки между частицами, в результате чего литье шликера в гипсовые формы осуществляется практически под атмосферным давлением (0,1 МПа). Для

пластического формования необходимы усилия в диапазоне от 0,5 до 5 МПа, реализуемые вручную или механически. Прессование же требует применения давления в пределах 10-100 МПа, а использование вибрации способствует изменению поведения уплотняемого материала за счет реологических эффектов, снижающих трение и сцепление между частицами, что способствует более эффективной их уплотненной укладке.

Следует учесть, что чем интенсивнее усилия, применяемые для формования изделия, тем выше риск создания заготовок с неоднородной плотностью, что может привести к возникновению дефектов, таких как трещины и сколы. С уменьшением давления при переходе от прессования к пластическому формованию и литью по шликеру расширяются возможности создания изделий сложных конфигураций, однако усложняется процедура сушки и устранения пластификаторов из керамического материала, поэтому для изготовления более простых по форме изделий обычно выбирают прессование, тогда как для более комплексных – экструзию или литье шликерное.

Из-за трудностей, связанных с механической обработкой большинства керамических материалов, ключевым фактором керамического производства является создание изделий, максимально приближенных к конечному виду уже на этапе формования. Для финальной отделки поверхностей керамических продуктов используют методы абразивной обработки с помощью алмазных инструментов, а также электрохимическую, ультразвуковую и лазерную обработку, при этом эффективным решением является нанесение защитных слоев, способных исправить мелкие поверхностные несовершенства, такие как шероховатости и царапины [96].

### **1.6.1. Прессование керамики**

Прессование состоит в приложении механического усилия вдоль оси стальной формы к исходно сыпучему порошку с невысокой влажностью

(обычно не более 3 – 5%), достаточной для слипания порошка под давлением. Усилие передается материалу стальными пуансонами, равными по форме и размерам рабочей полости формы. При этом на отформованном сырце не должно быть трещин и посечек, как внешних, так и внутренних напряжений, которые в процессе последующих технологических операций могут вызвать образование различных дефектов.

При прессовании площадь изделия ограничивается высоким давлением, мощностью прессов, а высота и форма изделий – малой подвижностью частиц материала под давлением. В связи с этим в крупноразмерных изделиях велика неравномерность распределения плотности по объёму. Применение высокого давления приводит к возникновению упругих напряжений в местах контактов между частицами и к их разрыву при снятии давления [97]. Механизированное производство по указанному методу ограничено в ассортименте. Формование крупногабаритных изделий методом полусухого прессования затруднено, так как для их формования требуются мощные, энергоёмкие прессы.

На данный момент для создания огнеупорных изделий из крупнозернистых корундовых смесей широко применяется техника полусухого прессования, преимущества и ограничения которой хорошо изучены: к плюсам можно отнести способность к организации массового выпуска изделий базовых форм, в то время как среди минусов выделяются трудности в производстве крупных изделий с комплексной геометрией и ограничения на содержание мелкодисперсной фракции свыше 25-30%, поскольку ее увеличение за этот порог может привести к стратификации изделий по причине появления трещин от перепрессовки, при этом следует отметить, что добавление мелкодисперсного компонента сверх 30% способствует улучшению термической устойчивости продукции [98].



## 1.6.2. Горячее прессование

Горячее прессование применяется в ситуациях, когда создание плотного керамического изделия с помощью обычного обжига оказывается невыполнимым, особенно это актуально для материалов, включающих порошки высокотемпературных соединений или металлические волокна, эластичность которых может вызвать деструкцию заготовки, сформированной при нормальных условиях. [99,100]

Метод горячего прессования дает возможность производить керамику с превосходными физико-механическими свойствами не только на базе диоксида циркония и оксида алюминия, но и из других высокотемпературных материалов.

Ключевое достоинство горячего прессования заключается в одновременном выполнении этапов прессования и обжига, процедура проводится при разнообразных температурах, достигающих 1500°C и более, что обусловлено характеристиками сжимаемого материала. Такие условия предъявляют строгие критерии к материалу изготовления пресс-форм, в частности, использование графитовых форм может привести к загрязнению продукции углеродом и уменьшению ее прочностных свойств, а применение этой технологии для производства изделий на основе  $ZrO_2$  ограничено из-за сложности процесса, высоких затрат и невозможности создания тонкостенных объектов [101].

Интеграция процессов обжига и сжатия в рамках горячего прессования позволяет достигнуть необходимой плотности керамического продукта при сравнительно более низких температурных и давленческих показателях, нежели при традиционном способе спекания [101]. Снижение температурного порога спекания способствует предотвращению увеличения зернистости и помогает сохранить высокие прочностные характеристики, свойственные для материалов с мелкозернистой структурой, при этом одна из отличительных черт горячего прессования заключается в том, что под действием внешнего

давления поры материала вытесняются на его поверхность, а не сливаются в более крупные поры, как это происходит при свободном спекании [101].

### **1.6.3 Горячее шликерное литье керамических изделий**

С развитием техники выдвигаются все новые требования к керамике в отношении повышения физических и химических свойств, точности размеров и сложности конфигураций изделий. Для изготовления изделий сложной конфигурации с повышенными физическими и химическими свойствами широко используется технология горячего литья керамических изделий. Технологическая суть горячего литья заключается в формировании литейных композиций из твердых порошковых материалов в сочетании с органическими связующими, которые затем в жидком виде при температуре около 60 – 80°С заливаются в металлические формы. Эти композиции остывают и твердеют внутри форм, приобретая заданную форму рабочей части, после чего полученные полуфабрикаты (отливки) подвергаются термической обработке для превращения в готовые керамические изделия.

Технология горячего литья обеспечивает возможность изготавливать изделия из так называемых непластичных керамических материалов (т.е. порошков, не образующих пластичных систем при смешивании их с водой) [102]. Данное обстоятельство расширяет спектр использования метода горячего литья, позволяя производить изделия из любых твердых материалов, варьируя от природных минералов, чистых оксидов и карбидов до металлов, заканчивая сложными многокомпонентными синтетическими соединениями [102].

Среди разновидностей методов горячего литья, таких как горячее литье в кокиль, центробежное литье, особое внимание на себя обращает метод горячего шликерного литья под давлением. Горячее литье под давлением является процессом, при котором формообразование осуществляется действием внешних сил. Так как внешние силы (давление) действуют на

жидкую систему (шликер), подчиняющуюся законам гидравлики, то эти силы передаются достаточно равномерно по всему объему, что обеспечивает равномерность упаковки частиц порошка в объем полуфабриката. Фиксация структуры при горячем литье под давлением осуществляется путем изменения агрегатного состояния системы [102]. При этом благодаря тому, что охлаждение идет под давлением, могут быть обеспечены компенсации объемных изменений и образование однородной структуры полуфабриката [102].

При правильном ведении процесса литья под давлением сложность конфигурации отливки практически не оказывает влияния на плотность и однородность структуры полуфабриката [102]. В основу технологии горячего литья приняты следующие принципиальные положения:

1) применение заранее синтезированных материалов (порошков), обладающих структурой и свойствами, идентичными структуре и свойствам готовых изделий (при необходимости можно также использовать несинтезированные материалы);

2) использование промежуточных систем «материал – связка», способных изменять свое агрегатное состояние при нагреве и охлаждении и обладающих высокой плотностью упаковки частиц;

3) осуществление различных технологических методов придания формы изделию путем использования промежуточных дисперсных систем в нагретом (жидком) виде с последующим изменением их агрегатного состояния (охлаждением) для фиксации формы изделия;

4) использование адсорбционной способности минеральных порошков и пористых тел для удаления технологической связки из полуфабриката;

5) применение рациональных режимов обжига при спекании и оптимальной структуры полуфабриката с коэффициентом упаковки, стремящимся к единице, и коэффициентом неравномерности, равным

единице, что обеспечивает равномерное протекание объемных изменений (усадок) и получение готового изделия с максимальным коэффициентом упаковки [102].

#### **1.6.4. Литейные системы (шликеры)**

Литейной системой (шликером), применяемой для горячего литья, называется дисперсная система, состоящая из порошка твердого материала (дисперсная фаза) и технологической связки (дисперсной среды). Литейная система обладает способностью плавиться при повышении температуры и отвердевать при охлаждении [103-106].

Порошок является основной составляющей системы, так как из него в дальнейшем образуется изделие. Технологическая связка является веществом, временно вводимым для обеспечения необходимых технологических свойств системы. После выполнения своих функций связка удаляется из полуфабриката, а керамическое изделие формируется из порошка, остающегося в полуфабрикate полученной конфигурации. [102, 105] Таким образом, связка в системе имеет только технологические функции, а потому названа «технологической» [107].

Литейная система может быть приготовлена из порошков самых разнообразных твердых материалов: из природных минералов, синтетических керамических материалов, стекол, карбидов металлов и т. п. [102, 104-106].

В качестве технологических связок для приготовления литейных систем применяются органические термопластичные вещества (парафины, пеки и т. п.) с добавками поверхностно активных веществ (жирные кислоты, воск и т. п.). [102, 108]

Процесс приготовления литейной системы заключается в смешивании порошка со связкой при соответствующей температуре. Образующаяся в результате смешивания порошка со связкой литейная система обладает рядом

специфических свойств, зависящих от ее состава, методики приготовления и свойств исходных компонентов (порошка и связки) [106].

Молекулы технологической связки образуют на поверхности частиц порошка тонкие адсорбционные слои (пленки), отделяющие частицы друг от друга и обеспечивающие их взаимную подвижность (текучесть системы) за счет уменьшения внутреннего трения [102].

Одним из основных технологических требований, предъявляемых к литейной системе, является максимальная степень заполнения объема системы частицами порошка, т. е. система должна иметь максимально возможный коэффициент упаковки. При этом литейная система должна обладать достаточно хорошей текучестью, обеспечивающей возможность литья различных изделий [102].

Для получения высокой плотности упаковки частиц в системе необходимо создавать тончайшие пленки связки, обеспечивающие в то же время взаимную подвижность частиц порошка. достижение такого результата оказывается возможным при применении поверхностно-активных веществ (ПАВ), вводимых в небольших количествах в состав технологической связки [103, 109]. Адсорбция молекул поверхностно-активных веществ на поверхности частиц порошка, даже в виде мономолекулярного слоя, приводит к существенному изменению свойств поверхности частиц, что в свою очередь обеспечивает возможность образования литейных систем при уменьшенном количестве связки [102].

Определяющими элементами в формировании и характеристиках литейной структуры выступают:

- 1) характеристики и состав порошковых частиц;
- 2) характеристики и состав используемого технологического связующего;
- 3) пропорциональное соотношение между порошком и связующим, то есть состав системы;

4) условия создания системы, включая температурные параметры и методологию смешивания с ее интенсивностью [102].

Выбор порошкового состава для создания литейной системы находится под влиянием требований к качествам итогового керамического продукта, что ставит в приоритет возможность создания литейных систем из порошков различного состава, учитывая их уникальные свойства и особенности. Критическими атрибутами порошков, оказывающими влияние на формирование литейных систем, выступают:

1) способность порошка к адсорбции, обусловленная его структурой и характеристиками;

2) размер удельной общей поверхности, определяемый дисперсностью и гранулометрическим составом;

3) условия поверхности частиц порошка, включая присутствие адсорбированных молекул воды и других элементов [102].

Подбор технологической связующей компоненты зависит от критериев, выдвигаемых к качествам литейной структуры, при этом связующее должно иметь необходимый набор атрибутов, таких как термопластичность, вязкость и другие, а также достаточную адгезию к частицам порошка для формирования литейной структуры [102, 110].

Адгезия связующего к частицам порошка должна превышать их взаимную адгезию, иначе частицы начнут слипаться, что помешает формированию подвижной литейной структуры [111].

Основными параметрами, характеризующими свойства литейных систем, являются: 1) температура плавления; 2) вязкость и предельное напряжение сдвига; 3) скорость отвердевания; 4) литейная способность; 5) усадка при охлаждении; 6) плотность упаковки частиц порошка; 7) устойчивость; 8) механическая прочность в твердом состоянии; 9) дисперсность частиц порошка в системе [103].

### **1.6.5. Применяемые порошки и их влияние на свойства литейных систем**

С помощью практически любого порошка твердого материала можно создать литейную систему. В зависимости от свойств материала должна выбираться соответствующая методика приготовления порошка, необходимая для обеспечения возможности получения литейной системы соответствующих свойств [102].

Как правило, порошок, из которого должна быть приготовлена литейная система, получается в результате предварительного синтеза. В отдельных случаях для некоторых изделий литейные системы могут изготавливаться непосредственно из минерального сырья (например, кварца, полевого шпата и т. д.) [102].

Процесс образования керамического материала из исходного минерального сырья связан с целым рядом физико-химических явлений (дегидратации, диссоциации, химических реакций между компонентами шихты, модификационных изменений и т. д.). Все эти явления влекут за собой соответствующие объемные изменения материала, которые являются дополнительным источником появления специфических для керамической технологии дефектов изделий (трещин, деформации и т. п.). [103]. Для устранения этих дефектов при изготовлении керамических изделий горячим литьем все вышеупомянутые структурные преобразования осуществляются заранее, не в изделии (при его обжиге), а в порошке, путем синтеза готового керамического материала – обжигом шихты до температуры спекания [103].

Таким образом, основной задачей процесса приготовления порошка является получение частиц керамического материала, обладающих определенными, заданными параметрами [103].

Основные параметры материалов (порошков), характеризующие их свойства, можно разбить на две категории: 1) параметры, характеризующие эксплуатационные свойства материала; 2) параметры, характеризующие технологические свойства материала (порошка).

В отличие от эксплуатационных параметров технологические параметры материала являются общими для всех материалов независимо от их назначения и области применения. К числу основных параметров материала (порошка), определяющих его технологичность при образовании литейных систем, можно отнести:

- 1) поверхностное натяжение материала (частиц порошка);
- 2) удельный вес;
- 3) состояние (чистота) поверхности частиц порошка;
- 4) дисперсность и гранулометрический состав [102].

В зависимости от поверхностных свойств частиц различных материалов требуется различное количество связки и соответствующий выбор состава связки для образования литейной системы. Согласно данным [102], количество связки в зависимости от состава и дисперсности порошка колеблется в пределах от 10 до 21%. Такой широкий диапазон значений объясняет главным образом большой разницей в величине поверхностной энергии частиц материалов, определяющей количество связки, необходимой для образования литейной системы [102].

Состояние поверхности частиц порошка зависит прежде всего от характера среды, в которой осуществляется помол, а также от свойств поверхности частиц порошка и условий его хранения [102]. Минеральные порошки обычно являются не идеально сухими, так как на их поверхности адсорбируются молекулы воды из воздуха, а в случае применения способа мокрого помола не вся вода удаляется при сушке. Кроме того, на поверхности адсорбента удерживается газовая фаза, пленки органических веществ и т. д. Опыт приготовления шликеров из различных порошков показал, что плохо высушенные порошки образуют более вязкие шликеры, а иногда вообще не удается получить шликер. Было так же замечено, что при попадании воды в шликер последний загустевает и становится непригодным для работы [102]. Обычно порошок, высушенный при температуре 100°C, имеет влажность



около 0,2 – 0,7%. Как показали пробы приготовления шликеров из различных порошков, свойства шликеров резко ухудшаются при наличии влаги в порошке более 0,5% (при влажности 1% и более шликер не образуется) [102]. Получить практически почти сухой порошок оказывается возможным только путем сушки при температурах выше 500°С. Так как образование литейного шликера возможно при наличии влажности порошка до 0,5%, практически можно ограничиваться сушкой до 300°С, но качество таких шликеров ниже, чем при использовании абсолютно сухих порошков [102].

Рассмотрим влияние дисперсности и гранулометрического состава порошка на свойства литейных систем. Дисперсность порошка зависит от ряда технологических факторов и в первую очередь от условий и длительности помола. Чем дольше измельчается материал, тем выше дисперсность получаемого порошка. Увеличение степени дисперсности порошка приводит к увеличению его удельной суммарной поверхности, что имеет большое значение с точки зрения образования литейного шликера, так как литейный шликер образуется только при условии создания на поверхности частиц слоя связки определенной толщины. Исходя из этого, увеличение дисперсности порошка, т. е. увеличение его удельной суммарной поверхности, должно вызывать необходимость увеличения количества связки, вводимой в порошок для образования литейного шликера, или существенно изменить его свойства [102].

Как видно из приведенных на рисунке 1.2 кривых, увеличение дисперсности порошка при сохранении постоянным количества связки, вводимой в шликер, приводит к существенному увеличению вязкости шликера с сопутствующим этому повышением показателя устойчивости и снижением литейной способности [102].

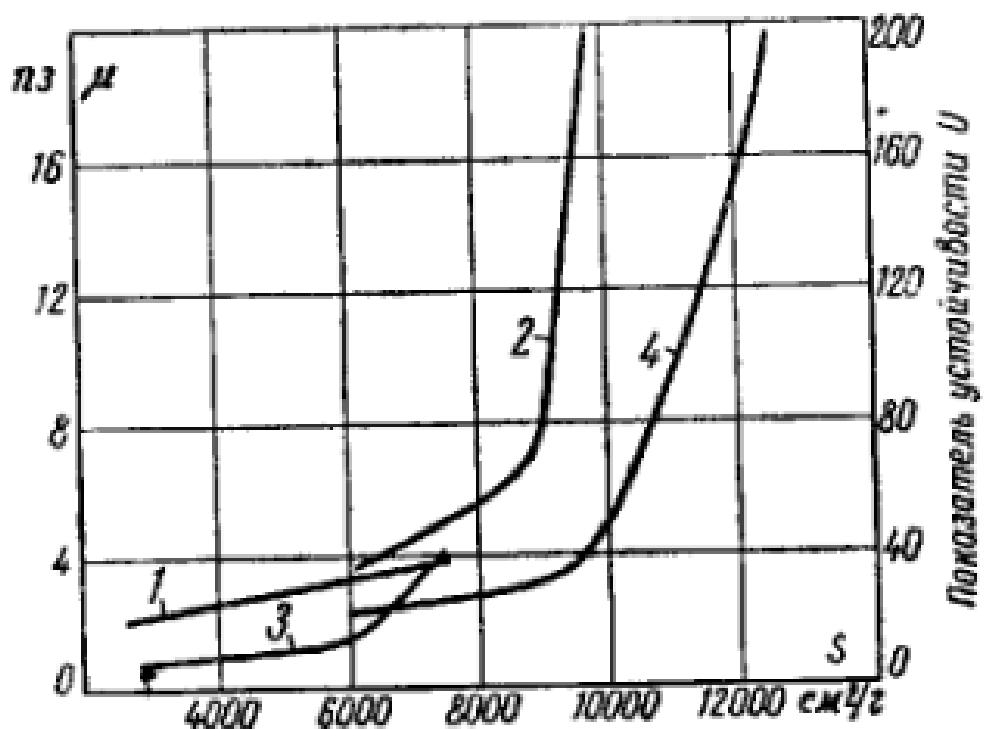


Рисунок 1.2 – Влияние дисперсности порошка на вязкость и устойчивость шликера. 1 – изменения вязкости шликера на основе фарфора; 2 – изменение вязкости шликера на основе клиноэвстатитового материала; 3 – изменение устойчивости шликера на основе фарфора; 4 – изменение устойчивости шликера на основе клиноэвстатитового материала [102].

В случае сохранения постоянной вязкости шликера при различной дисперсности порошка возникает необходимость введения различного количества связки, что в свою очередь приведет к изменению коэффициента упаковки шликера. В таблице 1.1 приведены экспериментальные данные зависимости коэффициента упаковки от дисперсности порошка клиноэвстатита при постоянной вязкости шликера [102].

Таблица 1.1 – Влияние коэффициента упаковки от дисперсности порошка

Дисперсность порошка		Вязкость, пз	Плотность упаковки
Величина преобладающих частиц, мкм	Удельная суммарная поверхность, см <sup>2</sup> /г		
35	6603	4,0	0,544
25	8733	4,1	0,543
15	9710	3,9	0,526
8	12593	4,4	0,516
4	15068	3,9	0,438

Таким образом, чем меньше удельная суммарная поверхность порошка, тем меньше количество связки требуется для образования шликера и тем выше плотность упаковки частиц в шликере. Следовательно, с точки зрения свойств литейного шликера желательным является получение порошка с минимально допустимой суммарной удельной поверхностью [102].

### 1.6.5.1. Технологические связки

В технологии горячего литья для приготовления литейных систем применены термопластичные органические связки. К группе термопластичных относятся органические вещества, которые обладают способностью многократно переходить в результате нагрева и охлаждения из твердого состояния в жидкое, и наоборот. К такого рода веществам относятся парафины, воски, твердые жиры, пеки, некоторые смолы и т. п. [102, 112].

Технологические связки, разработанные для приготовления литейных систем, представляют собой составы, состоящие из основы (термопластичного вещества) и добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) [102].

Выбор состава связки производят, исходя из основных требований, предъявляемых к свойствам литейных систем. Правильно выбранные составы технологических связок должны обеспечивать оптимальные свойства литейных систем при минимальной концентрации связки (литейную способность, вязкость, коэффициент упаковки, объемную усадку и т. д.).

В качестве основы технологических связок наиболее приемлемыми являются парафин и его сплавы с другими веществами. Парафин обладает необходимыми свойствами и является одним из наиболее дешевых термопластичных веществ. Парафин плавится при температуре 49 – 54°С и при охлаждении отвердевает, образуя твердое тело кристаллического строения. Низкая температура плавления парафина является его положительным свойством при применении в технологии горячего литья, так как обеспечивает возможность осуществления процесса литья при относительно низких (55 – 80°С) температурах, обеспечивающих безопасность работы и упрощение конструкций устройств для литья [102, 113].

Состав связок, применяемых в промышленности представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Состав технологических связок [9]

Обозначение связки	Состав связки				Основные свойства связки	
	Парафин	Олеиновая кислота	Пчелиный воск	Стеариновая кислота	T <sub>пл</sub> , °С	Вязкость, Па·с
СВ-1	95	5	-	-	50,8	0,75
СВ-2	97	-	-	3	51,6	0,63
СВ-3	94	-	6	-	51,4	0,85
СВ-4	91	3	6	-	51,0	0,8
СВ-5	88	-	12	-	52,1	0,78

В качестве ПАВ в состав технологических связок вводятся органические вещества – жирные кислоты (олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и т. п.), животные жиры, пчелиный воск, растительные масла и т. п., которые выбираются в зависимости от природы и свойств поверхности порошка и основы связки [102]. Поверхностно-активные вещества вводят в состав связок с целью образования на поверхности частиц порошка мономолекулярного адсорбционного слоя, обеспечивающего снижение свободной поверхностной энергии у частиц порошка и уменьшение, таким образом, количества связки, необходимой для образования подвижной (жидкой при температуре литья) литейной системы [102]. В соответствии с этим количество вводимой добавки ПАВ зависит от удельной суммарной поверхности порошка, т. е. от его дисперсности и гранулометрического состава, и может быть ориентировочно подсчитано.

Согласно данным приведенным в работе [102], практически универсальными для всех видов материалов оказались связки СВ-1, СВ-2, СВ-3. Так же было обнаружено, что для ряда материалов (титанатов, высокоглиноземистых материалов, ферритов и т. п.) наиболее эффективной среди указанных является связка СВ-3 [102].

#### **1.6.5.2. Методы изготовления литейных систем**

Образование литейных систем (шликеров) происходит в результате смешивания при повышенной температуре порошка со связкой. В зависимости от методики подготовки исходного материала (порошка), методики смешивания и вакуумирования изготовление литейных систем может производиться по различным технологическим схемам. В зависимости от метода подготовки порошка изменяются условия адсорбции связки при изготовлении литейной системы. Выбор способа смешивания порошка со связкой производится в зависимости от температурного режима, применяемого оборудования и порядка смешивания [102].

Смешивание с предварительным разогревом порошка и связки необходимо применять при использовании порошков, полученных в результате мокрого или сухого помола. Подогрев порошка может производиться от 60 до 300°С (с последующим охлаждением до 150°С перед введением в связку), а связки – от 60 до 100°С [102].

При приготовлении шликера обязательной операцией является механическое смешивание порошка со связкой. Смешивание может осуществляться ручным способом и с помощью различных мешалок: пропеллерных, лопастных, шнековых в ротационной мельнице горячего смешивания и вибромельнице и т. п. В зависимости от метода смешивания и применяемого оборудования изменяются интенсивность и другие параметры процесса, что влечет за собой существенное изменение свойств литейной системы [102].

Для получения литейного шликера с оптимальными свойствами необходимо процесс смешивания вести в течение времени, необходимого для достижения минимальной вязкости, являющейся стабильной в ходе дальнейшего технологического процесса [102].

В зависимости от способа осуществления операции приготовления литейного шликера, т. е. порядка смешивания порошка со связкой (непрерывное, фракционное или одновременное введения порошка в связку), свойства литейного шликера также значительно изменяются [102].

При одновременном введении в связку всего порошка связка сразу адсорбируется некоторой частью порошка, а часть порошка остается сухой [102]. В дальнейшем при перемешивании при перемешивании связка перераспределяется с трудом и шликер получается более вязким и менее однородным, чем при постепенном введении порошка, когда система находится в течение всего процесса смешивания в жидком состоянии [102].

Одной из положительных особенностей литейного шликера на термопластичной связке является возможность использования всех его

отходов (стружки, обрезки и т. п.), получающихся в процессе изготовления изделия, для повторного использования без каких-либо дополнительных операций. Стружка, обрезки и т. п. расплавляют, и получающийся литейный шликер вновь готов для использования. Следует при этом лишь остерегаться засорения шликера случайными примесями.

### **1.6.5.3 Изготовление полуфабриката методом горячего шликерного литья**

Литье под давлением осуществляется путем заполнения металлической формы шликером с выдержкой под давлением в течение времени, необходимой для отвердевания шликера в форме и извлечение отливки из формы. Заливка формы шликером производится с помощью специальных литейных машин при определенных температурах формы и шликера и необходимом давлении [102, 114]. Заполнение формы происходит в результате истечения шликера из питающей трубы литейной машины и поступление его через литниковую систему в форму, прижатую к питающей трубе.

Качество получаемой при литье под давлением отливки зависит от свойств литейной системы (шликера), режима литья, конструкции формы и конструкции машины для литья.

Весь дальнейший процесс термической обработки керамического полуфабриката, полученного методом горячего литья под давлением, состоит из двух этапов: 1) удаление технологической связки и 2) спекание.

Удаление из отформованных заготовок легколетучих растворителей (бензина, ацетона, спиртов) не представляет особых сложностей, но требует организации специальных мероприятий по пожарной безопасности, охране труда и экологической защите [115].

Наибольшую сложность представляет удаление связки из заготовок, полученных литьем термопластичных шликеров, что определяется рядом причин:

- При температурах, близких к температуре плавления связки (80-150°C) возможна деформация заготовки.
- Разложение (пиролиз) связующего при температуре свыше 300°C с выделением газообразных продуктов может вызвать растрескивание или вспучивание заготовки.
- При обжиге заготовок в вакууме или среде инертного газа возможно их загрязнение продуктами пиролиза (углеродом), что затрудняет спекание и ухудшает свойства изделий [102, 116]

Термопластичную связку удаляют, помещая заготовку в засыпку из мелкопористого минерального порошка (чаще всего обожженного глинозема). При нагреве часть связки в жидком виде впитывается засыпкой под действием капиллярных сил. Основным условием качественного проведения процесса является подбор режима нагрева, при котором вся связка из заготовки удаляется в виде жидкости, а ее пиролиз происходит в засыпке. Для этого при температуре 80-100°C (рис. 1.3) делают выдержку для прогрева засыпки и заготовки, плавления связки и ее миграции в засыпку. Выше 120°C начинается частичное испарение парафина. Выдержка при 150-160°C обеспечивает удаление 90 - 95% связки. При более высоких температурах связка удаляется окончательно. Термообработку ведут до начала спекания материала (900-1000°C) и приобретения заготовкой некоторой прочности. Однократный обжиг в засыпке недопустим из-за припекания засыпки к изделию или их взаимодействия [117].



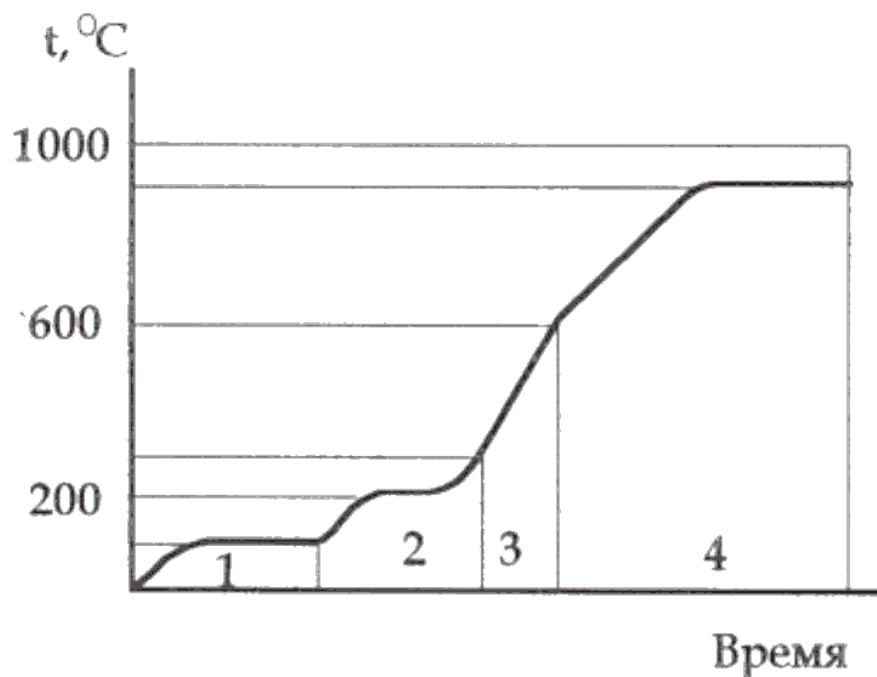


Рисунок 1.3 - Типовой график разогрева полуфабриката при удалении связки: 1 – плавление связки, 2 – удаление связки, 3 – выгорание остатков связки, 4 – начальная стадия спекания [108].

Термообработку проводят в периодических или туннельных печах, главным образом электрических, при точном соблюдении режима подъема температуры в течение 5-10 ч. для мелких изделий и десятков часов для крупных. Время обработки увеличивается с ростом содержания связки, размеров изделия и уменьшением дисперсности засыпки [118].

Удаление связки весьма энергоемкий процесс. Низкая прочность полуфабриката требует применения ручного труда при загрузке и извлечении заготовок из капсулей. Для снижения энергозатрат и сохранения прочности заготовок иногда связку удаляют частично до остаточного содержания 3-4% при термообработке до 250-300°C. Остающаяся связка позволяет транспортировать заготовки, не вызывая их деформацию при обжиге без засыпки [118].

Перспективно и энергетически выгодно использовать термопластичные связки, состоящие из полимеров с разными температурами плавления или сублимации, например, парафина и полиэтилена. При нагреве заготовки на

первом этапе удаляется легкоплавкий компонент связки. Образующегося количества жидкости недостаточно, чтобы вызвать деформацию изделия. Плавление или сублимация высокотемпературной составляющей связки также не вызывают деформации заготовки [108].

#### **1.6.5.4. Спекание керамических изделий**

В процессе обжига керамических изделий происходят разнообразные физико-химические изменения, включая термическое распадение начальных материалов, реакции между составляющими или с атмосферными газами, изменения кристаллической структуры, смешение при эвтектической температуре, а также поглощение некоторых твердых элементов расплавом и их последующую кристаллизацию, что сопровождается изменениями в массе, размерах, химическом и структурном составе, уплотнении и степени пористости. [119-121].

При процессе обжига керамических изделий ключевую роль играет процесс спекания, который трансформирует пористые заготовки, состоящие из слабо связанных частиц, соединенных главным образом за счет сил трения и адгезии, в компактные и крепкие объекты с определенной структурой и характеристиками, где повышение механической устойчивости является постоянным явлением, а увеличение плотности замечается лишь в случаях спекания изделий, сформированных из достаточно мелких порошков [108].

В процессе спекания происходит формирование и рост точек соприкосновения между частицами твердой фазы, сокращение объема и количества пор, что может привести к их полному исчезновению и ведет к повышению плотности материала, при этом происходит округление и слияние отдельных пор, а также перераспределение границ кристаллитов, что приводит к увеличению их размеров, основным источником энергии для спекания служит избыточная энергия на поверхности частиц на границах различных фаз: между кристаллом и газом, жидкостью и газом, кристаллом и

жидкостью, и под влиянием сил поверхностного натяжения, которые в значительной мере определяются кривизной поверхности порошковых частиц и степенью пористости, происходит уменьшение поверхностей межфазного контакта и соответствующее снижение свободной энергии системы [108].

Так, спекание представляет собой процесс, инициируемый теплом, который протекает в пористых керамических предварительных формах под воздействием сил поверхностного натяжения, что ведет к укреплению структуры и переводит ее в состояние, более близкое к термодинамическому равновесию, при этом может происходить уменьшение поверхности на границах фаз, сокращение пористости до ее полного исчезновения и формирование структуры с минимальным уровнем свободной энергии.

Из литературы известно [122, 123], что для получения плотноспечённого изделия из порошка оксида алюминия оптимальная температура обжига должна составлять 1700°C, выдержка при этой температуре должна быть не более 1 часа. При более низкой температуре (до 1600°C) выдержка должна быть не менее 5 часов. Дальнейшее повышение температуры до 1800°C позволяет снизить выдержку до 10 минут [124], но происходит обильный рост кристаллов что ведет к значительному уменьшению прочности изделия.

#### **1.6.6. Вибрационное литье**

Весьма перспективно изготовление крупноразмерных керамических изделий с применением вибрации при формовании. При работе с некоторыми керамическими материалами (шпинели, полые керамические сферы и т.п.) не может быть использованы никакой другой способ получения изделий.

Вибролитье – это способ уплотнения полусухой (жесткой) керамической смеси. Заключается в том, что керамическая смесь в виброформе подвергается воздействию вибрирующей силы снизу или сбоку формы без одновременного давления сверху. При данном способе

производства керамическая смесь уплотняется под своим весом в режиме вибрации виброформы. Вибрация, передаваемая от вибростола на форму, вызывает проявлением реологических эффектов, уменьшающих силы трения и сцепления между частицами материала и в целом улучшающее его способности к компактной укладке.

Важным параметром, определяющим реологические и тиксотропные свойства формовочной массы, является ее водосодержание.

Формы для вибролитья изготавливают из виброжестких материалов, хорошо передающих вибрацию. После формования изделие в форме снимают с вибростола и перемещают на специальные сушильные стеллажи, где оно выстаивается некоторое время для набора технологической прочности. После выдержки осуществляется распалубка изделий.

Известно, что в технологии изготовления крупноблочных и панельных строительных деталей процесс вибрационной укладки формуемых масс используется давно и успешно. В 30-х годах и позднее, в 1957-1959 гг. за границей и в СССР проводились работы по использованию элемента вибрации при прессовании. Эти работы носили экспериментальный характер и не выявили обобщённых закономерностей влияния вибрационного режима на физико-механические свойства изделий, но было установлено, что при вибрации создаются благоприятные условия для получения из огнеупорных масс изделий с хорошей структурой и высокими показателями свойств. При этом энергетические затраты значительно ниже, чем при существующих методах формования, в частности, при прессовании изделий из полусухих масс [125].

На некоторых предприятиях (ООО «ПРОМРЕСУРС, НТП БАКОР, ПАО «УкрНИИО имени А.С. Бережнова») с успехом применяется технология производства керамических огнеупоров методом вибролитья. На ООО «ПРОМРЕСУРС» производятся виброформованные бетонные изделия для сталеразливочных ковшей: стаканов – коллекторов, ковшевых стаканов,

гнездовых шиберных и продувочных блоков, перегородок и струегасителей. В ПАО «УкрНИИО имени А.С. Бережнова» освоено производство вибролитых тиглей из стабилизированного диоксида циркония для плавки металлов платиновой группы различной конфигурации и размеров.

Выбор метода виброформования определяется целым рядом факторов (габаритные размеры, назначение, требования к изделиям и т.д.) Кроме того, исключительно важным преимуществом виброформования по сравнению с другими методами формования относительно высокая степень равномерности материала.

В настоящее время одним из перспективных направлений повышения качества огнеупоров является поиск новых технологий модифицирования композиционных материалов на наноуровне и, в частности, получения вяжущих компонентов (матричных систем). В этом аспекте наибольший интерес представляет использование высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) на основе кремнеземистых, алюмосиликатных, магнезиальных, карбидкремниевых и других материалов.

В настоящее время на кафедре ТДКО БГТУ им. В. Г. Шухова ведется широкий спектр работ по получению новых огнеупорных материалов различного назначения, в том числе с использованием высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) на основе кремнеземистых, алюмосиликатных, магнезиальных, карбидкремниевых и других материалов. [126] При получении таких вяжущих ставится задача обеспечения их максимальной текучести при весьма высокой объемной концентрации твердой фазы [127].

Несмотря на обширный ассортимент керамических изделий, разнообразие их форм, физико-механических свойств и видов сырьевого материала, основные этапы производства керамических изделий являются общими и состоят из следующих операций: подготовки сырьевой массы, формования изделий, сушки, обжига изделий и обработки изделий.

### **1.6.6.1. Технологическое связующее для изготовления керамических материалов с требуемыми свойствами (ВКВС)**

В последнее время [128] активно ведутся исследования по разработке керамических вяжущих и материалов на их основе. Керамические вяжущие получают на основе дисперсных, высококонцентрированных и стабилизированных систем, в которых дисперсионной средой являются растворы неорганических кислот, хлоридов, золи. За счет золь образуются суспензии вследствие взаимодействия фаз. Также в дисперсионные системы вводятся катализаторы растворения. Такие процессы как упрочнение и твердение керамических вяжущих материалов основано на поликонденсационных явлениях, а прочностные свойства материалов определяются состоянием поверхности, дисперсностью частиц твердой фазы, плотностью их упаковки в материале, составом дисперсионной среды, условиями и режимами упрочнения.

Были разработаны технологии новых видов керамических вяжущих материалов (керамобетоны, безобжиговая керамика, высокопористые материалы) с улучшенными эксплуатационными свойствами с использованием вяжущих свойств и эффектом упрочнения сырца. Многие виды данных огнеупоров можно изготавливать из различных распространенных материалов (глиноземистые, шамотные, кремнеземистые, периклаз). основополагающие положения, принятые в технологии ВКВС были разработаны в технологии кварцевой керамики и в дальнейшем предложены для применения к получению высококонцентрированных вяжущих материалов [129-131].

### 1.6.6.2. Исходные материалы, характеристики, способы получения и свойства (ВКВС)

Между методом изготовления, химической сущностью твердой составляющей, состоянием в дисперсной среде (связанной и несвязанной) и реологическими характеристиками существует определенная взаимосвязь, влияющая на связывающие качества сырья (полуфабриката), что стало причиной анализа и оценки разнообразных литейных систем с учетом фазового состава и критериев, применяемых для оценки технологических процедур. Первостепенное значение имеют параметры состава фаз в системе: твердой  $C_v$ , жидкой  $C_w$  и газообразной  $C_g$ . Данная закономерность дает возможность более глубоко и обоснованно анализировать различные материалы, модифицировать параметры систем и процессов, характеристики систем, использовать моделирование для адаптации к соответствующим процессам и разрабатывать теоретические принципы технологий литья по выжигаемым моделям и материалов на их основе.

Ключевыми параметрами являются предельная (критическая) концентрация  $C_{vcr}$ , относительная степень концентрации  $n_v$ , максимальная технологически приемлемая концентрация  $C_v$  [129, 130]. Был выработан принцип реологии для анализа взаимодействия жидкой фазы, согласно которому жидкость в системе разделяется на кинетически свободную  $C_{wk}$  и кинетически связанную  $C_w$ .

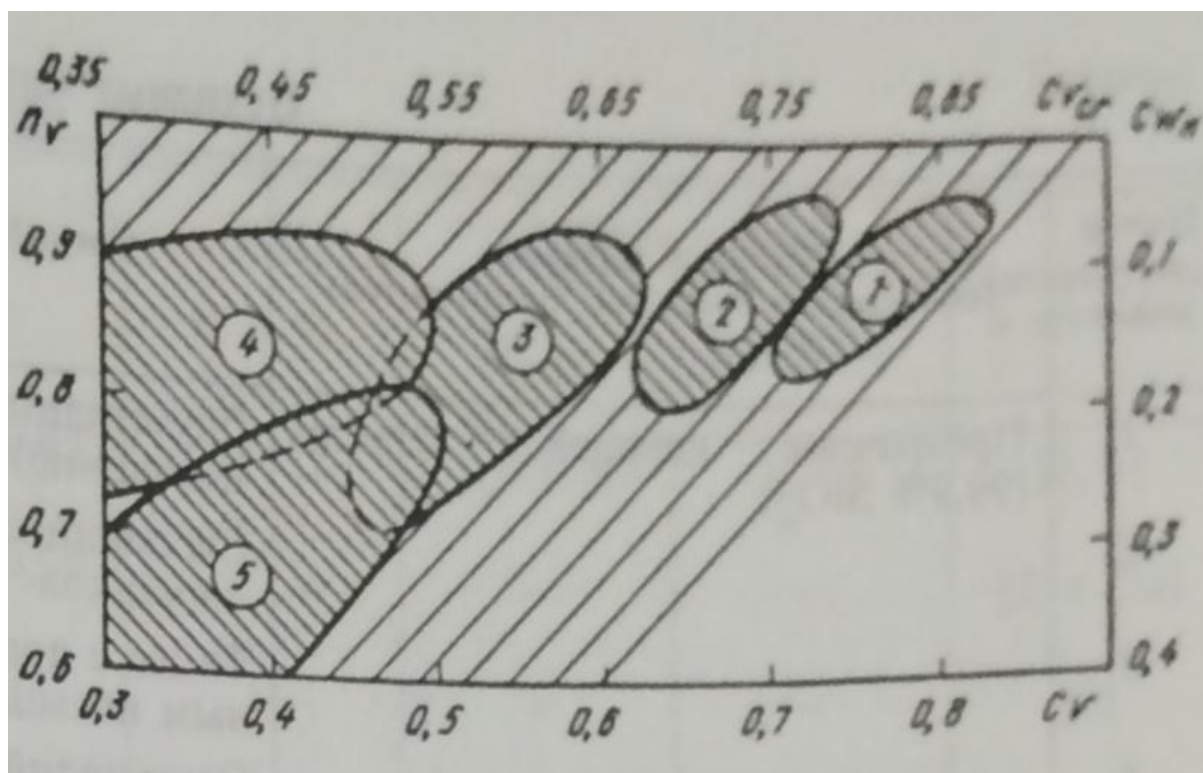


Рисунок 1.4 - Области показателей объемных концентраций (объемной  $C_v$ , критической  $C_{vcr}$ , относительной  $n_v$ ) и кинетически свободной дисперсионной среды  $C_{wk}$  для ВКВС на основе кремнеземистых материалов (1), материалов системы  $SiO_2-Al_2O_3$  (2), оксидных (3) и гидратирующихся материалов (4); 5 — обобщенные литературные данные оксидных суспензий, применяемых для шликерного литья

Вышеописанные показатели ВКВС отличаются от показателей литейных суспензий, применяемых для формирования шликерным литьем. На рис. 1.4. показано, что различные типы ВКВС имеют намного большие значения показателей  $C_v$ ,  $n_v$ ,  $C_{vcr}$  для тех же материалов.

Фазовый состав по объему ВКВС зависит от химического состава твердой фазы и технологии получения. К характеристикам ВКВС также относится дисперсность ( $< 5$  мкм и  $> 50$  мкм) фракций. Чтобы повысить седиментационную устойчивость суспензий нужно повысить дисперсность. Для снижения усадки и пористости готовых изделий следует применяя полидисперсный состав с крупными частицами (до 100 мкм). Характеристики



ВКВС существенно влияют на пористость и прочность отливок. Эти характеристики оцениваются по содержанию в ВКВС микрочастиц.

Когда происходит процесс сушки, то в материале образуются полимеризационные контакты, которые определяют водостойкость сырца. Это условие является достаточной характеристикой высокой механической прочности и необходимым для упрочнения с помощью химического активирования контактных связей в химически активных средах (раствор или паровая среда).

Свойства и характеристики ( $P_{отл}$  и  $\sigma_{изг}$ ) исходных суспензий преимущественно зависят от способов и технологических параметров их получения. Различные кремнеземистые материалы представлены в таблице 1.3, в которой приведены данные по свойствам и способам получения суспензий в качестве ВКВС. За счет разных исходных материалов и технологий получения можно изменять свойства ВКВС в нужном диапазоне.

Значительное влияние на характеристики ВКВС оказывают тип футеровки и мелющие шары для шаровой мельницы (металлические и керамические). В статье [131] показано, что при получении ВКВС из кварцевого песка, измельчение осуществляли с металлическими и керамическими шарами. Сравнение измельчения шаров с разным типом мельниц показало, что измельчение в металлической мельнице ускорило помол, но снижает  $C_v$  и повышает  $P_{отл}$  и существенно уменьшению  $\sigma_{изг}$  материала (см. табл. 1.3.). Объясняется это тем, что увеличение содержания железа при измельчении приводит к образованию гидроксида железа и эффекту гетерокоагуляции. Наличие железа в системе снижает скорость растворения  $SiO_2$  и уменьшает вяжущие свойства суспензий [132, 133]. С помощью помола в шаровых мельницах с металлическими шарами можно получать ВКВС [134,135].

Таблица 1.3 - Исходные материалы, способы получения и свойства ВКВС на основе кремнеземистых материалов

Номер материала	Исходный материал (содержание основных компонентов)	Способ получения суспензии	Свойства суспензии*	
			характер течения	$\eta_{\min}$ , Па·с
1	Прозрачное кварцевое стекло (99,9% SiO <sub>2</sub> )	Двухстадийное (сухое и мокрое измельчение)***	Н, Д	0,2-0,4
2		Суспендирование сухомолотых порошков	Д	0,3-0,5
3		То же с дополнительным предельным насыщением	Д	1,2
4		Одностадийный метод мокрого измельчения	Д, Т/Д	0,1-0,8
5		То же с дополнительной стабилизацией в щелочной среде	Д, Т/Д	0,1-0,5
6		Одностадийный с дополнительным насыщением тонкомолотым порошком	Д, Т/Д	0,5
7		То же с зернистым ( $\leq 1$ мм) наполнителем	Д	1,9-3,0
8		Одностадийный с дополнительным концентрированием	Д, Т/Д	1,0-1,2
9		Плавленый кварц (99,5% SiO <sub>2</sub> )	Одностадийный метод мокрого измельчения	Д, Т/Д
10	Синтетический аморфный кремнезем (99,999% SiO <sub>2</sub> )	Суспендирование	Н, Т/Д	0,2
11	Кристаллит (99,2% SiO <sub>2</sub> )	Одностадийный метод мокрого измельчения	Д	0,3
12	Кварцевый песок (99,0–99,3% SiO <sub>2</sub> )	То же	Д	0,1-0,5
13	Кварцевый песок (99,0–99,3% SiO <sub>2</sub> )	То же с помолотом в щелочной среде	Д	0,3-1,2
14	Формовочный кварцевый песок (94,5% SiO <sub>2</sub> )	Одностадийный метод мокрого измельчения	Т/Д	0,5-3,5
15	Кварцевый песок (98,5–99,2% SiO <sub>2</sub> )	Мокрое измельчение в металлической шаровой мельнице	Д	0,6-1,5
16	Полевошпатовый песок (92,5% SiO <sub>2</sub> )	То же	Д, Т/Д	0,5-0,7
17	Кварцевый песок (99% SiO <sub>2</sub> )	Суспендирование с предельным насыщением порошка, полученного в керамической мельнице	Д	-
18	Кварц, горный хрусталь (99,9% SiO <sub>2</sub> )	То же	Д	0,2
19	Кварцевый песок (99% SiO <sub>2</sub> )	То же в стальной мельнице	Д	-
20	Бой динасовых огнеупоров (99,3% SiO <sub>2</sub> , 2,5% CaO, 1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Одностадийный метод мокрого измельчения	Д	0,5-1,0

\*В табл. Н – ньютоновский, Т – тиксотропный, Д – дилататный, Т/Д – тиксотропно-дилатантный,  $\eta_{\min}$  – минимальная вязкость, ВУ – условная вязкость.  $C_v$  – объемная доля твердой фазы, Ц – линейная усадка при сушке,  $P_{\text{отл}}$  – пористость отливки,  $\sigma_{\text{изг}}$  и  $\sigma_{\text{сж}}$  – пределы прочности отливки при изгибе и сжатии после сушки.  
 \*\* $\sigma_{\text{изг}}$  определены на балочках размерами 10 x 10 x 70 мм,  $\sigma_{\text{сж}}$  – на кубках с ребром 2 – 4 см.  
 \*\*\*Кроме оговоренных случаев, помол в керамической мельнице.

### Продолжение таблицы 1.3.

Свойства суспензии*					Свойства отливки	
содержание частиц, %		$pH_{\text{opt}}$	$C_v$	$P_{\text{отл}}$ , %	$\sigma_{\text{изг}}$ **, Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{сж}}$ , Н/мм <sup>2</sup>
< 5 мкм	> 50 мкм					
25-50	3-10	4,0-5,5	0,62-0,65	18-22	0,5-1,0	5-10
23-40	5-11	5,2-6,0	0,65-0,70	16-20	-	-
23-40	5-11	5,2-6,0	0,77	16	-	-
20-65	0-20	4,0-6,0	0,70-0,78	10-13	2,0-7,0	30-100
30-40	2-10	10-10,5	0,75-0,78	9-11	7-12	100-200
30	6	5,8	0,80	9-11	-	-
20-25	40-50	5,5-6,0	0,83-0,87	6,5-9	1,0-3,0	20-50
30-40	2-8	4,5-5,5	0,08-0,85	8,5-11	-	-
20-60	0-12	4,2-6,0	0,72-0,77	11-14	2,0-6,5	-
25	12	4,5	0,72	18	-	-
28	10	8,5-9,0	0,70-0,73	16-18	0,8-1,5	-
27-45	3-10	4,3-5,0	0,70-0,75	11-14	1,8-3,8	20-40
30-50	1-08	8,4-9,2	0,70-0,78	10,5-14	3,0-5,0	40-60
47	5	8,6-9,0	0,70-0,75	18-19	1,5-2,0	15-20
20-40	6-12	9,5-10,5	0,58-0,65	22-26	0,4-0,8	-
30-40	6-10	10-10,6	0,62-0,66	25-26	1,0	-
43	5	9,5	0,65	25	-	-
30	12	5,5	0,70	22	-	-
20-30	0-7	9,6-10,0	0,55-0,57	30-32	-	-
29	11	10,2-10,6	0,68-0,72	14-15	2-2,5	33

Таблица 1.4 - Исходные материалы, способы получения и свойства  
ВКВС на основе оксидных и силикатных материалов

Номер материала	Исходный материал (содержание основных компонентов)	Способ получения суспензии	Свойства суспензии*	
			характер течения	$\eta_{\min}$ , Па·с, (ВУ, Е)
1	Перлит невспученный (77% SiO <sub>2</sub> , 15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4,1% Na <sub>2</sub> O)	Мокрое измельчение в металлической шаровой мельнице	Д	0,5-0,7
2	Шамот рядовой (67% SiO <sub>2</sub> , 28% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,9% TiO <sub>2</sub> , 1,1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,75% RO, 0,8% R <sub>2</sub> O)	Одностадийный метод мокрого измельчения	Д	(24)
3	муллитовый (66-68% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 30-32% SiO <sub>2</sub> )	То же	Д, Т/Д	0,4-1,6
4	муллитокорундовый (83-86% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	Т/Д	-
5	Муллит синтетический (74,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 23% SiO <sub>2</sub> , 1,36 RO, 0,4% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,3% R <sub>2</sub> O)	-	Д	0,2-0,5
6	Цирконовый концентрат (65,6% ZrO <sub>2</sub> , 32,7% SiO <sub>2</sub> , 1,65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Мокрое доизмельчение порошка	Т	-
		Кислая среда То же щелочная среда	Т/Д Д, Т/Д	0,3-6,0 0,5-2,0
7	Глинозем: Г-00 (99,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Суспендирование порошка, молотого в шаровой керамической мельнице	Т, Т/Д	0,1-0,8
8	ГК (99,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	То же	Т, Т/Д	0,1-0,2
9	Глиноземистый спек со стеклофазой (93% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3% SrO, 2,4% TiO <sub>2</sub> , 1,6% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	Т, Т/Д	0,05-0,7
10	То же (97% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,7% SiO <sub>2</sub> , 0,64 MgO)	Мокрое измельчение в шаровой керамической мельнице	Т	0,08
11	Стабилизированный ZrO <sub>2</sub> , полученный химическим соосаждением (84% ZrO <sub>2</sub> , 15,5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Суспендирование термообработанных и сухоизмельченных порошков	Т	0,1-1,2

Полупродукт является водостойким и при дальнейшем упрочнении получают материалы с высокими прочностными свойствами.

Большое значение при измельчении и дальнейшем получении ВКВС на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  имеют технология и тип мельницы. Традиционная технология получения суспензий включает стадию измельчения в стальной мельнице с последующей отмывкой железа и суспендированием материала. Данный процесс сопровождается удалением оксихлоридов железа и материала суспензии. Проводились исследования по сравнению способов получения суспензий на основе  $Al_2O_3$ , где осуществлялся помол в керамической мельнице, что позволило получать отливки с более высоким показателем  $\sigma_{изг}$  по традиционной технологии [136-140].

Из приведенных методов получения ВКВС преимущественные показатели были получены при одностадийном мокрому помолу с последующей стабилизацией (см. табл. 1.4, № 4–9, 11–14, 20). Также, можно получить улучшений свойств ВКВС и в щелочной среде за счет насыщения мелкодисперсным порошком или зернистым наполнителем, вакуумированием. Большую роль выполняет чистота исходного материала при сравнении суспензий (см. табл. 1.3, № 15, 16).

Объяснимость показателей значений  $C_v$ ,  $P_{отл}$ ,  $\sigma_{изг}$  и свойств кремнеземистых материалов являются близкими для системы материалов  $SiO_2-Al_2O_3$ , о чем свидетельствует сравнение таблиц 1.3 и 1.4. К основным материалам с пониженным ионным потенциалом применяется способ суспендирования сухомолотых порошков, а к кремнеземистым материалам одностадийный способ получения.

Существуют ВКВС на основе сложнокомпонентных систем со сложным составом твердой фазы. Свойства таких материалов зависят не только от свойств отдельных компонентов, но и от их взаимодействия друг с другом. На такое взаимодействие существенное влияние оказывает смешивание суспензий и их измельчение. Высокие показатели имеют системы корунд – циркон, шамот – кварцевый песок, представленные в таблице 1.5. Также, интересен ряд бескислородных материалов. Из данных в таблице 1.5

видно, что такие материалы могут быть изготовлены с требуемыми свойствами (водостойкость).

Таблица 1.5 - Исходные материалы, способы получения и свойства ВКВС на основе основных и бескислородных материалов, смешанных суспензий

Номер материала	Исходный материал (содержание основных компонентов)	Способ получения суспензии	Свойства суспензии*	
			характер течения	$\eta_{\min}$ , Па·с, (ВУ, Е)
1	Кварцевый песок (98% SiO <sub>2</sub> ) шамот рядового состава (67% SiO <sub>2</sub> , 28% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 80:20 60:40 45: 30:70 15:85	Совместный мокрый помол	Д  Т/Д	(13)  (14,6) (15,3) (18,9) (22,0)
2	Кварцевый песок (94,3% SiO <sub>2</sub> , 4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – каолин (49,4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 34,5% SiO <sub>2</sub> ): 96:4 87:13 :45	Смешение предварительно полученных суспензий компонентов	Н Т/Д Т/Д	0,10 0,14 0,18
3	Цирконовый концентрат (65,5% ZrO <sub>2</sub> , 32,7% SiO <sub>2</sub> ) – глинозем Г-00 (99,85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 20:80 50:50	Смешение предварительно полученных стабилизированных суспензий отдельных компонентов	Н Т	0,1 0,6
4	Цирконовый концентрат (65,5% ZrO <sub>2</sub> , 32,7% SiO <sub>2</sub> ) – электрокорунд (99,0% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) в соотношении 20:80	Совместный мокрый помол компонентов	Т	0,3-0,9
5	Периклаз (97% MgO, 1,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Суспендирование порошка, молотого в керамической мельнице	Т	0,1-0,2
6	Нитрид кремния (57,4% Si, 32,7% N, 5% O <sub>2</sub> , 2,7% C)	Мокрое измельчение	Т	0,8-1,8
7	Карбид кремния	То же в металлической мельнице	Т/Д	0,4-0,8
8	Кремний (марки КР-0)	Суспендирование	Т	0,2-0,3
9	Кварцевый песок (99,2% SiO <sub>2</sub> ) – кремний в соотношении 40:60	Смешение суспензий	Т	0,16

\*Указаны значения пористости отливки в дегидратированном состоянии.

Продолжение Таблица 1.5

Свойства суспензии*				Свойства отливки	
содержание частиц, %		pH <sub>opt</sub>	C <sub>v</sub>	П <sub>отл</sub> , %	σ <sub>изг</sub> ** <sup>2</sup> , Н/мм <sup>2</sup>
< 5 мкм	> 50 мкм				
-	-	-	0,71	12,2	3,9
-	-	-	0,71	12,8	4,0
34-41	2-6	7,2-7,9	0,70	13,8	4,1
-	-	-	0,69	15,1	3,8
-	-	-	0,68	16,7	4,5
50	4,8	8,9	0,62	20,0	1,5
52	4,2	9,1	0,59	25,5	2,0
57	2,6	9,5	0,53	32,5	0,8
43	-	3,5	-	38	1,0
64	-	-	-	44	0,5
60	30	2,5-3,5	0,50-0,57	28-30	8-9
20-67	0,20	10-10,5	0,40-0,60	29-32 (38-46*)	15-25
48	30	4-5	0,45	34-38	0,4
45-50	40	10-10,5	0,65-0,70	25-30	1-1,2
53	-	6-6,5	0,5-0,33-35	0,5	8
42	2,6	6,0	0,61	25	0,5

Исходные материалы на основе природного сырья имеют ряд преимуществ, таких как [141] существенные запасы, доступность, дешевизна. Но присутствуют серьезные недостатки такие, как неоднородность по составу и загрязненность различными примесями, что отражается на свойствах конечного продукта. В связи с этим, качество продукта должно основываться на очищенном или чистом сырье, поэтому применяют искусственное сырье. Для этого могут быть использованы различные методы:

- прокаливание соединений;
- плавление соединений;
- окисление и восстановление;
- синтез;

- кристаллизация из стекла;
- осаждение.

В основном искусственное сырье является оксидными соединениями или сложными соединениями.

### ***Оксидные соединения***

Для создания корундовой керамики в качестве основного сырья используют безводные виды алюминиевого оксида, которые производятся в промышленности под формой технического алюминия и белого электроплавленного корунда, при этом алюминиевый оксид  $Al_2O_3$  обладает несколькими кристаллическими формами. Безусловно установлены  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации глинозема, причем  $\alpha$ - и  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  представляют собой чистый оксид алюминия.

Технический алюминий, представляющий собой комбинацию  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  модификаций,  $Al_2O_3$ , выступает в качестве ключевого компонента для изготовления корундовой и прочих типов высокоалюминиевой керамики. В качестве источника для добычи алюминия обычно служат породы, богатые натуральными гидратами алюминиевого оксида, среди которых особое место занимает боксит, содержащий все три формы гидратов в различных пропорциях, но с доминированием гидраргиллита ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) и бемита ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ).

Электрокорунд [1] получают плавкой технического глинозема или боксита в электрических дуговых печах. В первом случае образуется белый электрокорунд, во втором – так называемый нормальный (черный). В белом содержание  $Al_2O_3$  не менее 98%, в нормальном 91 – 95 %. В производстве керамики используют только белый электрокорунд, представляемый собой  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .



## 1.7. Заключение

Исходя из обзора литературы, становится очевидной значимость разработки новых материалов, в том числе керамических, с управляемыми и повышенными характеристиками, что представляет собой критическую задачу для современной науки и производства.

В качестве примера востребованных в промышленности решений выступают пористые легкие керамические материалы с превосходными эксплуатационными качествами, сложноформованные керамические изоляторы и крупногабаритные керамические изделия для использования в современных теплогенерирующих системах, при этом одной из наиболее сложных задач в области керамического материаловедения является создание керамики с улучшенными механическими свойствами и сложной структурой, где толщина стенок может быть менее 500 микрон.

Получение добавок, позволяющих интенсифицировать процесс спекания и добиться снижения температуры обжига изделий до теоретической плотности при температурах, на 100-200°C ниже, чем при спекании обычных микронных порошков технического глинозёма.

Также актуальной является задача улучшения методик производства мелкодисперсных порошков с узким диапазоном размеров частиц, используемых в качестве связующего компонента в керамических композициях. Традиционные методы их получения часто не позволяют достигнуть желаемых характеристик, поэтому важным направлением является определение условий для создания высокодисперсных порошков с повышенной активностью в процессе спекания.

Применение разработанного автором метода химического диспергирования может предоставить решение этих задач и послужить основой для технологии изготовления керамических материалов, включая пористую керамику с высокими прочностными характеристиками, сложноформованные керамические изоляторы с отличными

диэлектрическими свойствами и крупногабаритные керамические изделия для современных тепловых установок.

Цель диссертационной работы заключается в установлении научных основ получения высокодисперсных порошков оксида алюминия методом химического диспергирования алюминиевых сплавов, а также керамик на их основе с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить рациональные режимы процесса химического диспергирования различных алюминиевых сплавов для получения высокодисперсного гидроксида алюминия.

2. Установить влияние параметров процесса химического диспергирования на структуру, фазовый состав и свойства высокодисперсных порошков гидроксида и оксида алюминия.

3. Разработать технологию синтеза керамических материалов на основе полученных порошков.

4. Изучить структуру и фазовый состав керамических материалов из синтезированных порошков.

5. Определить физико-механические и эксплуатационные свойства керамических материалов из синтезированных порошков

6. Разработать установку по получению легированных порошков гидроксида и оксида алюминия.

7. Разработать и апробировать в промышленных условиях технологии производства порошков оксида алюминия, керамических материалов и изделий из них различного значения.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Подготовка исходных материалов для исследований

В качестве исходных материалов были взяты промышленно производимые сплавы и изготовлены алюминиевые сплавы. Промышленные сплавы выбирали, исходя из возможности их утилизации методом химического диспергирования, такие как: АМг6, АМг12, В-1469, АК12 и материалы, изготовленные на заказ в НИТУ «МИСиС»: Al-Zr (10%, масс.), Al-V (10%, масс.), Al-Mo (10%, масс.), Al-Mg (0,6% масс.) в виде цилиндрических слитков диаметром 40 мм и высотой 190 мм. Специалисты из лаборатории по изучению материалов НИТУ «МИСиС» провели оценку качества металлургического процесса, анализируя микроструктуру сформированных сплавов с использованием качественного микроструктурного исследования через световой микроскоп Neophot 30.

Применение стружки, полученной из упомянутых сплавов, было ключевым в процессе химического диспергирования, где снятие материала осуществлялось с помощью проходного твердосплавного инструмента на токарном оборудовании, создавая тонкие частицы, идеально подходящие для дальнейшего использования в процессе химического диспергирования. Эти мельчайшие фрагменты, обладая высокой реакционной способностью благодаря своей увеличенной площади поверхности, обеспечивали эффективное взаимодействие с реагентами, что значительно улучшало качество и скорость химического диспергирования.

Процессе химического диспергирования стружки алюминиевых сплавов проводили в реакторе, представляющем собой колбу с двойными стенками. Наружная часть реактора охлаждается проточной холодной водопроводной водой для предотвращения закипания и вытекания среды из реактора. В результате химической реакции на дне реактора осаждаются нерастворимые продукты. Осадок представляет собой текучую массу различных гидроксидов.

Чтобы понизить уровень pH, стабилизировать раствор и уменьшить

присутствие вредоносных ионов  $\text{Na}^+$ , требовалась тщательная очистка полученного осадка, используя метод многократной декантации до достижения минимально возможного рН среды, при этом контролируя уровень рН после каждого этапа промывки, и процесс считался завершенным, когда фиксировалась стабилизация рН.

После конечной стадии декантации осадка производили вакуумную фильтрацию на воронке Бюхнера с колбой Бунзена с помощью водоструйного насоса (Рисунок 2.1.).

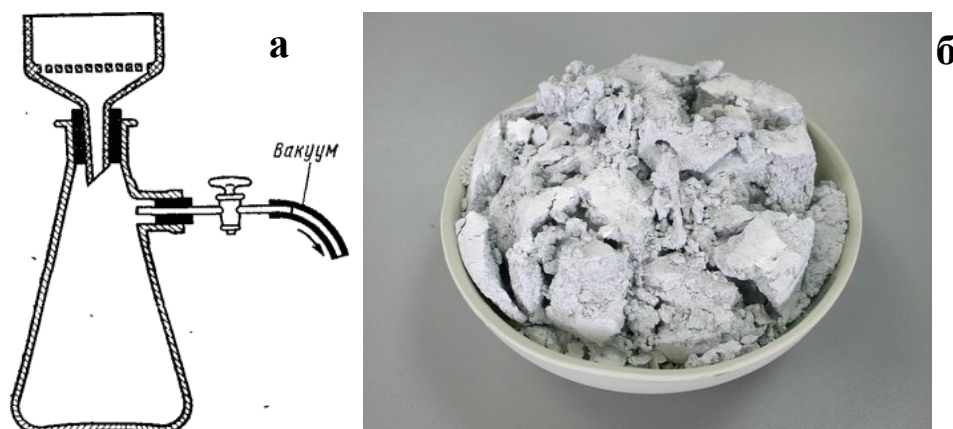


Рисунок 2.1 – Схема вакуумной фильтрации (а) и порошок (б), полученный в результате химического диспергирования

## 2.2. Используемое оборудование

- Для измерений удельной поверхности и среднемассового размера частиц порошков методом газопроницаемости использовали прибор ПСХ-10а.
- Для определения предела прочности образцов при сжатии использовали испытательную машину марки LFM 10 kN фирмы walter + baiag, Швейцария. Точность определения нагрузки 0,01 kN.
- Для взвешивания образцов использовали лабораторные весы марки AND GF-3000 и аналитические весы марки AND GH-300, с точность соответственно 0,01 и 0,0001 г.
- Плитка электрическая ИКАС-MAGHP 7, обеспечивающая температуру нагрева до 500°C с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

- Шкаф сушильный лабораторный марки SNOL 20/300, обеспечивающий температуру нагрева до 300°C с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
- Ротационный вискозиметр Fungilab Premium R, с точностью измерения  $\pm 1\%$ .
- Шаровая мельница МШЛ-1.
- Прибор для определения влажности материалов МА-45, точность измерения до 0,01%.
- Печь для отпуска фирмы Lас марки PP 20/85.
- Электропечь ТК.15-1750.1Ф с максимальной температурой 1670°C.
- Печь фирмы Naber с максимальной температурой 1450°C с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
- Печь фирмы Snol с максимальной температурой 1100°C с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
- Установка для горячего шликерного литья под давление ЭКОН-УГШЛ, максимальное давление формования 4 атм.
- Установка для определения распределения частиц порошков по размерам FRITSCH ANALYZETTE 22 NANOTEC PLUS.
- Установка для измерения pH PH-METP HI 2211 HANNA INSTRUMENTS, точность измерения 0,01 pH.

Все исследования были проведены в Центре коллективного пользования «Научные технологии в машиностроении» в Московском Политехе.

### **2.3. Методы исследований**

#### *Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)*

При изучении архитектуры материалов задействовались две модели сканирующих электронных микроскопов - Hitachi S405A и FEI Helios 3D FEG, при этом для снижения воздействия электронного луча на анализируемые образцы в случае с Hitachi S405A применялось нанесение покрытия из

платины толщиной около 30 нанометров методом вакуумного распыления с использованием аппарата JFC-1600, в отличие от микроскопа FEI Helios 3D FEG, который предоставил возможность проведения исследований без необходимости добавления проводящего слоя, что позволило сохранить чувствительную структуру поверхностей.

Используя метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, также известный под аббревиатурами EDX, EDRS или EDS, было выполнено тщательное исследование химического состава порошков и керамических частиц на микро- и макроуровнях, опираясь на анализ энергии рентгеновских лучей, испускаемых этими образцами.

Детализация поверхности керамических изделий и порошков была достигнута при использовании уменьшенных ускоряющих напряжений (менее 5кВ), благодаря чему разрешение вплоть до 1,2 нм демонстрировалось в условиях воздействия электронного луча.

Процесс эрозии материала осуществлялся через интенсивный ионный поток, генерируемый ионами галлия, что обеспечило возможность эффективного сечения как порошковых частиц, так и керамических зерен с размерами до 2 микрометров.

#### *Рентгенофазовый анализ (РФА)*

Исследование рентгеновской структуры проводилось с использованием дифрактометра ARL X'TRA производства Швейцарии, представляющего собой устройство полного размера для порошковой дифракции с конфигурацией  $\theta-\theta$  и радиусом гониометра 260 мм, оснащенное узкофокусной трубкой с медным анодом ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) и мощностью 2200 Вт.

Энергодисперсионный твердотельный детектор с охлаждением Пельтье в данном аппарате позволял исключать неактивные компоненты, такие как бета-фильтры или монохроматоры, благодаря программному разделению  $K_{\beta}$  и флуоресцентных лучей, при этом аппарат был оснащен стандартной

парафокусирующей оптикой, состоящей из двух щелей и коллиматоров Соллера для первичного и вторичного лучей соответственно. Дифракционные образцы получали при напряжении 40 kV и токе 40 mA, сканирование проводилось в диапазоне  $2\theta =$  от 5 до  $110^\circ$  с интервалом  $\Delta\theta = 0,02^\circ$  и временем экспозиции 3 секунды.

Для выполнения качественного фазового анализа использовался комплекс программного обеспечения "Crystallographica search-match CSM-3" вместе с базой данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF-2, тогда как полуколичественный анализ фаз осуществлялся в той же программе, опираясь на данные корундовых чисел.

Анализ профилей производился через программу ARL X'TRA WinXRD, при этом рефлексы моделировались с применением функции Пирсона, и в процессе не принималась во внимание потенциальная асимметрия. В анализе профилей также учитывалось наличие компоненты меди  $K\alpha_2$ .

#### *Гранулометрический анализ*

Анализ гранулометрической структуры выполнялся при помощи двух устройств, покрывающих диапазон размеров от 0,0107 до 2000 микрометров; в частности, для измерений на аппарате Microtrac Bluewave использовалась уникальная система с тремя лазерами и множеством детекторов, что обеспечило высокую точность определения размеров в широком спектре возможностей устройства за счет использования как дифракции Фраунгофера, так и эффекта Ми для круглых частиц, а также специально разработанной адаптации расчетов Ми для частиц некруглой формы, что характерно для большинства материалов в природе. Данный инструмент позволил получить данные о распределении объемов частиц в образцах сухих порошков.

Детальный перечень измерительных инструментов представлен в табл.

2.1.

Таблица 2.1 – Перечень средств измерений

№ п/п	Наименование СИ	Изготовитель	Диапазон измерений
1	Анализатор размеров частиц Microtrac Bluewave	Microtrac Inc., США	От 0,01 до 2000 мкм
2	Analyzette 22 NanoTec	Fritsch, Германия	От 0,01 до 2000 мкм

Три серии экспериментальных данных были собраны с фиксированным временем каждого замера равным шестидесяти секундам, при этом параметры, задействованные в оптической модели, включали несферическую форму частиц и их прозрачность с показателем преломления, достигающим 1,77.

После подвергания суспензий ультразвуковой обработке на протяжении пятнадцати минут с энергетическим вкладом сорока ватт, измерение распределения частиц по объему осуществлялось с использованием лазерного дифрактометра Fritsch Analyzette 22 NanoTec, зарегистрированного в Государственном реестре средств измерений под номером 27562–04, где диапазон измерений в жидком дисперсионном средстве охватывал от 0,01 до 1000 микрометров, а обработка результатов проводилась в соответствии с международным стандартом ISO 13320–1, подтверждающим допустимость воспроизводимости данных.

При проведении анализа исследуемых порошковых материалов условия включали температуру в пределах  $+22 \pm 3$  градуса Цельсия, относительную влажность на уровне 30 процентов и атмосферное давление 754 мм ртутного столба в условиях чистой комнаты с седьмым классом чистоты по нормативам DIN EN ISO14644 часть I.

#### *Методика определения фракционного состава порошков*

Для определения фракционного состава порошковых проб использовали просеивающую машины AS 200 basic (рисунок 2.2). Принцип работы просеивающей машины AS 200 basic состоит в горизонтально



циркуляционном движении колонны сит с радиусом 15 мм (в соответствии с DIN 53477). Колонна сит приводится в движение при помощи привода мощностью 125 Вт. Мощность передается через эксцентрик.



Рисунок 2.2 - Просеивающая машина AS 200 basic

Пробы для проведения гранулометрического анализа брали от не обработанного образца (высушенного при 100 °С).

Ситовые поддоны изготовлены из нержавеющей стали с параметрами диаметра в 200 миллиметров и высотой 50 миллиметров, где размеры отверстий сит определены номиналами в диапазоне от 250 до 23 микрометров (соответственно 0,20; 0,16; 0,125; 0,10; 0,09; 0,08; 0,071; 0,063; 0,050; 0,045; 0,040 мм, утвержденные ГОСТ 6613), причем сетка выполнена из гладких металлических проволок, формирующих плотное тканое металлическое покрытие. Сита зажимаются за счет зажимной крышки, которая надета на

штативные штоки и опущена на верхнее сито с помощью быстродействующих зажимным устройств G, которые обеспечивают плотный узел с ситами, приемником и двигателем с эксцентриком.

Перед началом тестирования осуществлялась визуальная инспекция чистоты сит, причем предельно разрешенное загрязнение не должно превышать 10 процентов.

Завершив работу просеивающего аппарата, лабораторные сита снимались, и с помощью жесткой щетки переносили непрошедший через сита порошок в предварительно взвешенный контейнер или на ровную бумажную поверхность, аккуратно убирая материал, находящийся вокруг рамы и сетки сита, в следующее сито с меньшим размером отверстий, а также счищая частицы с обратной стороны сита, при этом оставшийся после выполненных действий материал удаляли, легко постукивая по раме сита рукой, и добавляли к общему объему остатков.

Вес каждой фракции порошка фиксировался отдельно с точностью до 0,1 грамма, с указанием массы фракции и размера сита, на котором она была задержана.

Потери массы порошка распределяют пропорционально выходу каждого класса крупности.

#### *Обработка результатов*

Порядок обработки результатов по определению выхода порошка каждого класса крупности (J) в процентах вычисляют по формуле:

$$J = \frac{m_n}{m} \cdot 100 \quad (5)$$

где  $m_n$  - масса порошка данного класса крупности, г;

$m$  - масса навески, г.

Расчеты выполняются с уровнем точности до сотых долей.

Оформляют в таблицу данные о величинах  $J$  для каждого измеренного размера отверстий, после чего определяют кумулятивные показатели  $J_n$  для каждого конкретного размера отверстия.

Заключительная величина  $J_n$ , отражающая вес порошка, прошедшего сквозь самое мелкое сито, исключается из общего кумулятивного итога и представляется как количество материала, прошедшего через последнее сито. Обеспечивают точность, при которой общая сумма значений  $J_n$ , включая вес материала, проходящего через самое мелкое сито, имеет отклонение не более 2% от общего 100%.

Генерируют график распределения веса, просеянного через каждое сито, представленного в процентном соотношении, в зависимости от размера отверстий, располагая размеры отверстий по убывающей.

*Методика определения удельной поверхности и среднего размера частиц методом воздухопроницаемости*

Спецификации удельной площади поверхности и среднего диаметра частиц применяемого порошка выявлялись через процедуры, основанные на стандарте ГОСТ 3102-76, описывающем методы для анализа мелкости помола цемента.

При использовании аппаратуры для дисперсного анализа серии ПСХ применялся метод Козени - Кармана для определения газопроницаемости порошкового слоя, измеряемой по времени просачивания воздуха сквозь него при заданных начальном и конечном давлениях в рабочей камере устройства, где для вычисления удельной площади и среднего размера частиц брались плотность порошка, его масса и высота слоя внутри кюветы.

В устройстве ПСХ-10а, процессы измерения и расчет газопроницаемости, удельной площади поверхности и средней массы частиц осуществляются автоматически под управлением процессора с использованием специализированного программного обеспечения, включая встроенный таймер и точный электронный датчик давления без инерции.

Дополнительно, температура фильтрующегося воздуха фиксируется специальным термодатчиком и автоматически принимается во внимание при вычислении его вязкости для точности определения газопроницаемости и удельной площади порошка.

Анализ реологических характеристик порошков, подвергшихся химическому разбавлению и тепловой обработке, охватывал измерение объемной плотности, плотности после вибрации, текучести и угла естественного склона.

*Определение насыпной плотности сыпучих материалов и плотности после утряски*

Измерение объемной плотности порошков до и после компактирования осуществлялось в соответствии с нормативами ГОСТ 27801–93, касающимся методики определения объемной плотности для глинозема, и ГОСТ 19440–94, предписывающим процедуру для вычисления объемной плотности металлических порошков.

*Определение сыпучести порошков и угла естественного откоса*

Измерение угла естественного склона выполнялось согласно стандарту ГОСТ 27802–93, описывающему процедуру для глинозема, аналогичную ИСО 902–76, в то время как отбор образцов порошка производился в линии с ГОСТ 27798, устанавливающей правила для глинозема по сбору и подготовке образцов. Предварительная обработка проб порошка для исследований осуществлялась в соответствии с нормами ГОСТ 25389, который уточняет процедуру подготовки образцов глинозема к аналитическим процедурам.

*Определение усадки, плотности, пористости и водопоглощения*

Определение относительной линейной усадки образцов в результате спекания производилось с применением установленной математической формулы (2,1):

$$\Delta l/l_0 = \frac{(l_0 - l_1)}{l_0} \cdot 100, \% \quad (6)$$

где  $l_0$  – линейный размер образца до спекания,  $l_1$  – линейный размер спеченного образца. Линейные размеры измеряли микрометром с погрешностью 0,01 мм.

Измерение объемной плотности, способности к водопоглощению и объема открытых пор проводилось путем гидростатического взвешивания, следуя ГОСТ 473.3–81, который касается определения водопоглощения для химически и термически стойкой керамики, ГОСТ 473.4–81, устанавливающего процедуры для выявления объемной плотности и пористости, а также ГОСТ 2409–80, описывающего методику, основанную на вычислении водопоглощения через отношение объема взаимосвязанных пор к общему объему материала.

Измерения проводят при температуре воздуха в помещении 20-22<sup>0</sup>С, относительной влажности 60-70%.

Пробы подвергают процессу сушки при температурном режиме 110-135<sup>0</sup>С до достижения их массы устойчивого значения, при этом масса предполагается устойчивой, когда вес, зарегистрированный после одного часа сушки, не показывает разницу более 0,1% по сравнению с предшествующим измерением. Проводят взвешивание образцов на аналитических весах с точностью измерения 0,0001 г ( $m_1$ ).

Образцы можно насыщать как водой, методом кипячения, так и керосином, насыщая образец жидкостью под вакуумом. При использовании метода водопоглощения образцы помещают в емкость с дистиллированной водой так, чтобы они были полностью покрыты жидкостью не менее чем на 30 мм, и кипятят в течение 1,5 часа с момента начала кипения воды в емкости. Уровень воды в емкости необходимо поддерживать постоянным, избегая понижения уровня воды до уровня образцов за счёт её испарения. Поэтому ёмкость должна быть прикрыта крышкой.

При использовании метода керосинопоглощения, образцы помещаются в колбу Бунзена и находятся в ней под вакуумом в течение 20 минут

(остаточный вакуум 0,2 атм). Затем в колбу, не нарушая вакуум, заливается керосин так, чтобы образцы были полностью погружены в жидкость. Происходит насыщение керосином в течение 20 минут.

Выполняют измерение массы проб в окружении жидкости, при этом проба должна быть целиком обволакиваема насыщающим веществом, обеспечивая стабильность уровня воды или керосина в емкости на протяжении всего процесса ( $m_2$ ).

Извлекая насыщенную пробу из емкости, с поверхности убирают лишнюю жидкость с использованием заранее увлажненной и отжатой хлопковой ткани, после чего приступают к незамедлительному определению ее массы ( $m_3$ ).

Открытую пористость ( $\Pi_0$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$\Pi_0 = \frac{(mm_3 - mm_1)}{(mm_3 - mm_2)} \cdot 100, \% \quad (7)$$

где  $m_1$  – масса сухого образца, г;  $m_2$  – результат взвешивания образца, погруженного в жидкость, г;  $m_3$  – масса образца, насыщенного жидкостью, г.

Кажущуюся плотность ( $\rho$ ) рассчитывали по формуле:

$$\rho = \left( \frac{mm_1}{mm_3 - mm_2} \right) \cdot \rho_{\text{ж}}, \text{ г/см}^3 \quad (8)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность насыщающей жидкости, г/см<sup>3</sup>.

## **2.4 Методика исследования реологических свойств порошков на приборе Revolution**

Настоящая методика разработана на основании инструкции по работе и техническому обслуживанию «Реометр порошков Revolution» (рис. 2.3).

Работа реометра порошков Revolution основывается на вращении контейнера, содержащего порошок, с регулируемой скоростью в диапазоне от 0,1 до 200 оборотов в минуту, что дает возможность анализировать характеристики потока порошка в зависимости от времени. Пошаговый мотор вращает два силиконовых ролика, которые приводят во вращение барабан.

Задаваемое время анализа от 0 до 999 секунд. Цифровая камера и источник света позволяют сделать цифровые изображения порошка при вращении барабана с частотой 30 кадров в секунду. Прибор может произвести автоматически от 128 до 512 измерений, что позволяет накопить статистически достоверный результат за короткое время.



Рисунок 2.3 - Реометр порошков Revolution.

#### *Подготовка образцов и общие требования*

Количество и порядок отбора лабораторных проб для определения реологических свойств динамическим методом органических и неорганических, в том числе керамических порошков, устанавливается в соответствии с ГОСТ 25389-93 «Глинозем. Методы подготовки проб». Порошковые пробы готовят в соответствии с ГОСТ 27798-93 (ИСО 2927-73) «Глинозем. Отбор и подготовка проб».

#### *Методика измерения показателей текучести порошков*

Порошок помещают в обычно цилиндрический контейнер с прозрачными концами. Затем контейнер помещают перед устройством формирования изображения и освещают источником света, так что устройство формирования изображения захватывает изображения порошка с течением времени. Затем контейнер вращается с различными скоростями, и видеокамера устройства захватывает изображения порошка и фиксирует

изображения с фиксированными временными интервалами. Алгоритмы анализа изображения затем используются для выделения информации о порошке в изображениях, и эти данные используются для вычисления нескольких параметров порошка, включая потенциальную энергию порошка, кривизну слоя порошка и объем порошка. Из этих расчетов средний уровень потенциальной энергии порошка, потенциальный уровень энергии, при котором образуется порошок или лавины, изменение потенциальной энергии до и после лавины, кривизна поверхности порошка и объем порошка могут быть определены как Функция скорости вращения контейнера.

Первым шагом в расчете потенциальной энергии порошка является измерение объема порошка в контейнере. Это можно сделать до того, как материал будет помещен в контейнер, но предпочтительно рассчитывается из изображений самого порошка. Объем вычисляется путем суммирования всех пикселей изображения, которые представляют порошок, и умножают эту сумму на физическую область, представленную каждым пикселем, и глубину цилиндрического контейнера.

- Avalanche Energy. Энергетический показатель лавины определяется как количество энергии, освобожденное в момент активации лавины порошка, измеряемое в миллиджоулях, и вычисляется путем вычитания энергии, сохраняемой порошком после активации лавины (энергия покоя), из энергии, которую порошок имел до ее начала (энергия активации), при этом представленная величина энергии лавины отражает среднее значение по всем лавинам порошка.

- Break Energy - Максимальное значение энергии, которое порошок накапливает перед инициацией лавины, выражается в миллиджоулях и отражает объем энергии или силы, требуемый для запуска процесса схода лавины. Отображаемая энергия схода лавины - это средняя энергия схода лавин порошка.



- Rest Energy - Энергия покоя - это энергия порошка после схода лавины. Отображаемая энергия покоя - это средняя энергия покоя всех лавин порошка.

- Avalanche Angle - Максимальный угол перед сходом лавины. Программа собирает углы порошков при максимальной энергии до начала схода лавины. Это позволяет измерить среднее значение углов перед сходом лавины. Программа рассчитывает угол течения от центральной точки края порошка до верхней точки края порошка.

- Rest Angle - Программа собирает углы порошка при минимальной энергии после окончания схода лавины. Это позволяет измерить среднее значение всех углов покоя.

- Angle Delta - Дельта угла — это разница между углом лавины и углом покоя.

- Dynamic Density - Динамическая плотность порошка, измеряемая в граммах на кубический сантиметр, определяется в процессе вращения барабана на основе исходной массы порошка и наблюдаемого изменения его объема.

- Surface Fractal - Часть поверхности порошка, свидетельствующая о шероховатости. Измерение проводится после каждого схода лавины, чтобы понять, как порошок реорганизуется себя. Размер фрактала лежит в диапазоне от 1 до 10. Для порошка с гладкой поверхностью фрактал поверхности будет близок к 2. Если поверхность шероховатая и в зазубринах, то фрактал будет больше 5. Для более курных и грубых порошков поверхность фрактала будет стремиться к 10.

- Avalanche Time - Время лавины - среднее время между сходами лавин, с.

- Sample Volume - Объем порошка, см<sup>3</sup>.

*Методика измерения показателей слеживаемости порошков*

Метод анализа слеживаемости имеет три стадии:

- Подготовка.

- Вибрация.
- Анализ.

Подготовка - Барабан вращает порошок с заданной скоростью определенное время для полного насыщения продукта воздухом. Этот шаг позволяет пользователю создать воспроизводимое начальное состояние порошка перед началом волюметрического анализа. После предварительной подготовки цифровая камера снимает изображение образца.

Вибрация - Двигатель анализатора Revolution вибрирует определенное время с заданной частотой. После вибрации цифровая камера захватывает изображение порошка, чтобы определить объем после вибрации. Процентное соотношение объема до и после вибрации покажет склонности образцов к упаковке и сжатию во время хранения и транспортировки.

Анализ - После сбора информации по объему порошок вращается с определенной скоростью, пока не разрушится упакованное состояние или не сойдет лавина). Программа захватывает угол, при котором упакованные порошок разрушается, а также скорость необходимую для разрушения. После этого программа снимает первые пять лавин и рассчитывает их энергию (или мощность). Мощность этих пяти лавин показывает силу, необходимую для разрушения упакованного материала. В конце измеряется финальный объем.

### ***Термический анализ***

Изучение было осуществлено через методику дифференциальной сканирующей калориметрии, что дает возможность выявления количества тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой пробой при ее температурной обработке, на основе анализа изменений в тепловых потоках, применяя для этого дифференциально-сканирующий калориметр Setsys evolution 16, оборудованный функцией термогравиметрического анализа.

В целях уменьшения отклонений по массе из-за высокой площади поверхности и потенциальной неоднородности, применяли компактирование

исходных порошков с использованием ручного прессы под давлением 22 МПа в специальной пресс-форме.

Имитируя условия термической обработки для синтеза порошков и спекания образцов, анализ тепловых эффектов выполнялся с ростом температуры на 5 К/мин в окружении, насыщенном кислородом, до достижения 1650°C.

## **2.5. Определение физико-механических характеристик материалов**

Определение фундаментальных механических характеристик материалов осуществлялось на основе данных, полученных в ходе экспериментов по растяжению, компрессии, изгибу в статике и измерению ударопрочности, при этом эксперименты по растяжению, компрессии и статическому изгибу выполнялись с использованием многофункционального оборудования для испытаний Zwick Z100 GmbH.

Анализы были выполнены с полным соблюдением стандартов ГОСТ 473.6–81, регламентирующего характеристики керамических материалов, устойчивых к химическим влияниям и температурным изменениям, зафиксировавшего критерии оценки прочности на сжатие, и ГОСТ 23775–79, устанавливающего процедуру определения предельной прочности углеродных изделий при сжатии, изгибе и тензометрическом разрыве. Для измерения ударопрочности использовалась установка маятникового типа Zwick HIP50P Variante GmbH, действующая в рамках положений ГОСТ 473.11–81, который описывает методику оценки ударопрочности для керамических изделий, устойчивых к химическим воздействиям и температуре.

Детальные параметры использованных в экспериментах установок собраны в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики испытательных установок

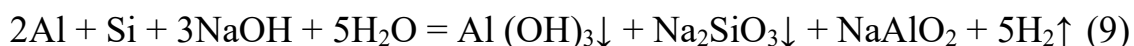
№ п/п	Название установки	Диапазон измерения	Точность
1	Универсальная испытательная машина Zwick Z100 GmbH	Нагрузка -100...100 кН  Скорость приложения нагрузки 0,00001...1500 мм/мин	1%  0,05%
2	Маятниковый копер Zwick HIP50P Variante GmbH	Нагрузка 0...50 Дж  Скорость приложения нагрузки 0,0001 до 1500 мм/мин	0,5%  0,05%

### Глава 3. Исследование порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов

#### 3.1. Получение и изучение свойств порошка АК12, полученного химическим диспергированием

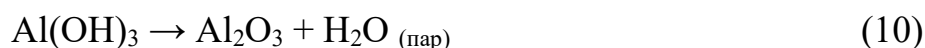
Получение и изучение свойств порошков, полученных химическим диспергированием сплава Al-Si (12% масс.).

Разложение этого сплава осуществляется через уникальное химическое взаимодействие:



Процесс приводит к образованию композита из гидроксида алюминия и метасиликата натрия в виде осадка, а также к формированию раствора алюмината натрия и выделению водорода, при этом для идентификации состава осадка применялись методы рентгеноструктурного и петрографического анализа.

Осадок подвергали многократным промывкам (от 6 до 18 циклов, согласно таблице 3.1.), сушке при температуре 60°C (см. рисунок 3.1.) и термической обработке на воздухе при пиковой температуре до 1350°C (см. рисунок 3.2.), что приводило к формированию преобладающей алюмооксидной фазы в результате указанной реакции.:



Следует отметить, что исходный осадок без процедуры предварительного очищения (показатель  $n$  равен 0 согласно таблице 3.1.) подвергался процессу сушки при повышенной температуре до 200°C, что вело к созданию компактного коржа, дробление которого на мелкие фрагменты представляло сложность (ссылка на рисунок 3.1.), вероятно, вследствие полимеризации гидроксида алюминия в присутствии избыточного количества щелочных ионов  $\text{OH}^-$ , обуславливающих формирование полимерных структур  $(\text{HO})_2\text{-Al-O-Al-(OH)}_2$ , причем активация указанного процесса происходит при температуре 200°C, в то время как уход адсорбированной, не

связанной химически воды, наблюдается при значительно более низкой температуре в 60°C для очищенных осадков (n=6 и n=18).

Таблица 3.1– Значения показателя рН среды для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Si (12%масс.)

<i>Показатель рН среды после n-кратной отмывки осадка путем декантации;</i> <i>n = 0...18</i>																			
<i>n</i>	<i>0*</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6**</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18**</i>
<i>рН</i>	12,9	12,7	12,6	12,4	12,1	11,9	11,8	11,1	10,8	10,7	10,5	10,4	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3

\* — значение рН при n = 0 относится к исходному осадку до его отмывки;

\*\* — после проведения шести циклов декантации при установленном среднем значении рН равном 11,8, осуществлялся забор части осадка для создания образцов, при этом на шестом этапе декантации (при n равном 6) было зафиксировано коагулирование осадка;

\*\*\* — значение рН = 10,3 соответствует максимальной степени отмывки осадка.

1 – осадок без промывки при рН равном 12,9; второй – осадок с усредненным показателем рН в 11,8 и при рН 10,3, что соответствует наибольшей интенсивности промывки.

Установлено, что после двенадцатой декантации в рамках процедуры очищения осадка (как указано в таблице 3.1) стабилизация рН раствора связана с затруднениями в удалении ионного слоя, обогащенного гидроксильными группами ОН– с поверхности частиц осадка, что демонстрируется на рисунке 3.1., причем такие группы активно адсорбируются из-за высокой адсорбционной способности частиц. Наличие гидроксильных групп в ионном слое напрямую связано с дисперсностью

частиц осадка, а повышение дисперсности ведет к увеличению содержания гидроксильных групп, при этом эффективное удаление ионного слоя возможно, вероятно, только с использованием химических методов очистки, таких как кислотное выщелачивание, однако такой подход может изменить фазовый состав спеченной продукции и потенциально нарушить процесс формирования нефелина.

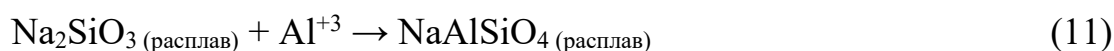


Рисунок 3.1 – Осадок после химического диспергирования сплава Al-Si (12%масс.)



Рисунок 3.2. - Вид высушенного осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Si (12%масс.)

В процессе метасиликат натрия, который плавится при температуре 1089°С, образует оболочку вокруг зерен оксида алюминия, насыщаясь ионами алюминия, что способствует образованию расплава нефелина при его температуре плавления, составляющей 1275°С:



В результате процесса охлаждения конечный продукт преобразовывался в спек, кроме того, после термообработки исходного осадка (при  $n$  равном 0) в атмосфере воздуха при температуре 1350°С формировались твердые сгустки, дробление которых до состояния мелкодисперсного порошка, требуемого для приготовления керамической массы и шликера, являлось высокосложной задачей; измельчение этих сгустков производилось сначала вручную с использованием фарфоровой ступки и пестика (рис. 3.2.).

Для измельчения порошка использовали шаровую мельницу. Чтобы получить плотное, прочное изделие порошок необходимо измельчить до размера частиц не больше 8 – 10 мкм. Помимо этого, если рассчитать зависимость скорости оседания от размера частиц в воде, то можно заметить, что с увеличением размера частиц до 10 мкм резко увеличивается скорость оседания порошка.

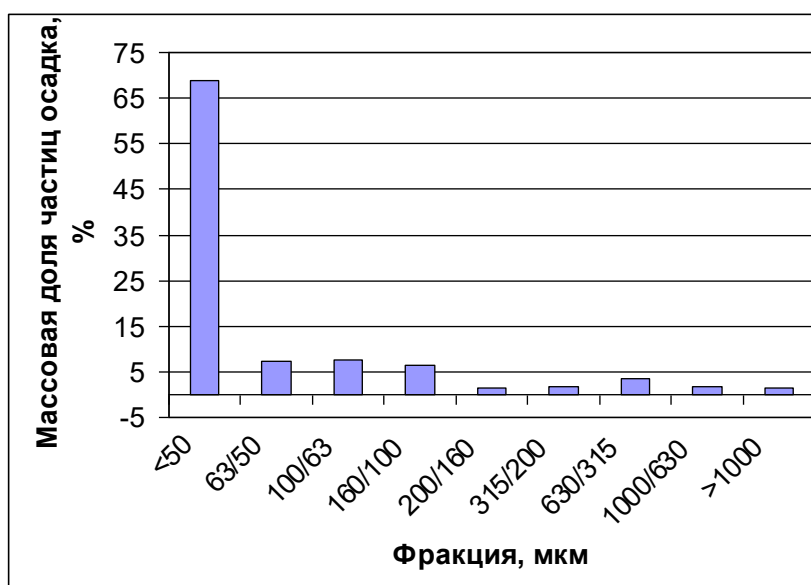


Рисунок 3.3 - Массовое распределение по размерам частиц осадка Al-Si (12%масс.)



Измельчение порошка после химического диспергирования, сушки и прокаливания на воздухе, проводили в шаровой мельнице МШЛ-1. Использовали стальной барабан, футерованный изнутри корундовыми пластинами. Диаметр барабана 250 мм, длина 500 мм. Диаметр корундовых шаров 12 мм. Соотношение материал : мелющие тела : вода = 1 : 4,5 : 1. Продолжительность перемешивания 3 ч. Скорость вращения барабана (34 оборотов в минуту) была подобрана так, что бы часть мелющих тел поднимались на определенную высоту внутри барабана и падали вниз (эффект удара), а другая часть перекатывалась относительно друг друга (эффект истирания) (рис. 3.3).

Массовое распределение по размерам частиц осадка сформированного в ходе химического диспергирования сплава Al-Si, составляющего 12% от общей массы, было установлено с использованием методики мокрого ситового анализа, при этом в числителе указывается размер отверстий верхнего сита, через которые проходили частицы, в знаменателе же - размер отверстий нижнего сита, где частицы оставались.

Применение методики мокрого ситового анализа показало (ссылка на рисунки 3.3 и 3.4), что основную массу осадка составляют частицы, способные пройти через сито с диаметром отверстий 50 микрометров, включая микронные, субмикронные и наноразмерные фракции соединений  $Al(OH)_3$  и  $Na_2SiO_3$ , размер которых не превышает 50 мкм.

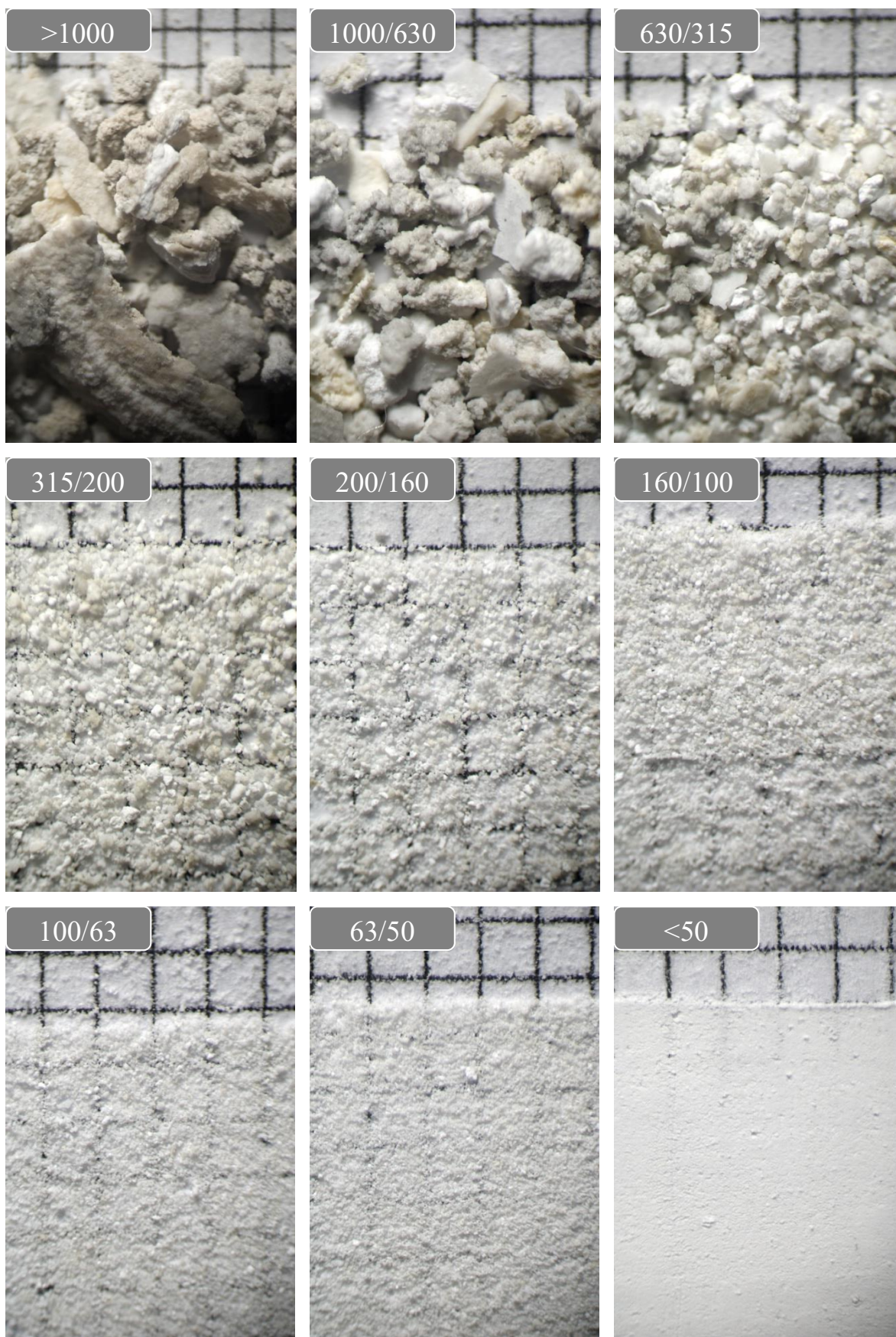


Рисунок 3.4 - Форма частиц осадка, полученного в результате химического диспергирования сплава Al-Si (содержание 12% по массе), которые были

классифицированы по размерам с использованием мокрого ситового анализа, где размер стороны квадратов подложки составляет 1 мм.

После измельчения порошок был высушен в сушильном шкафу при температуре 100-120 °С до постоянства массы.

Гранулометрический состав частиц порошка оксида алюминия, полученного после химического диспергирования представлен на рисунке 3.5.

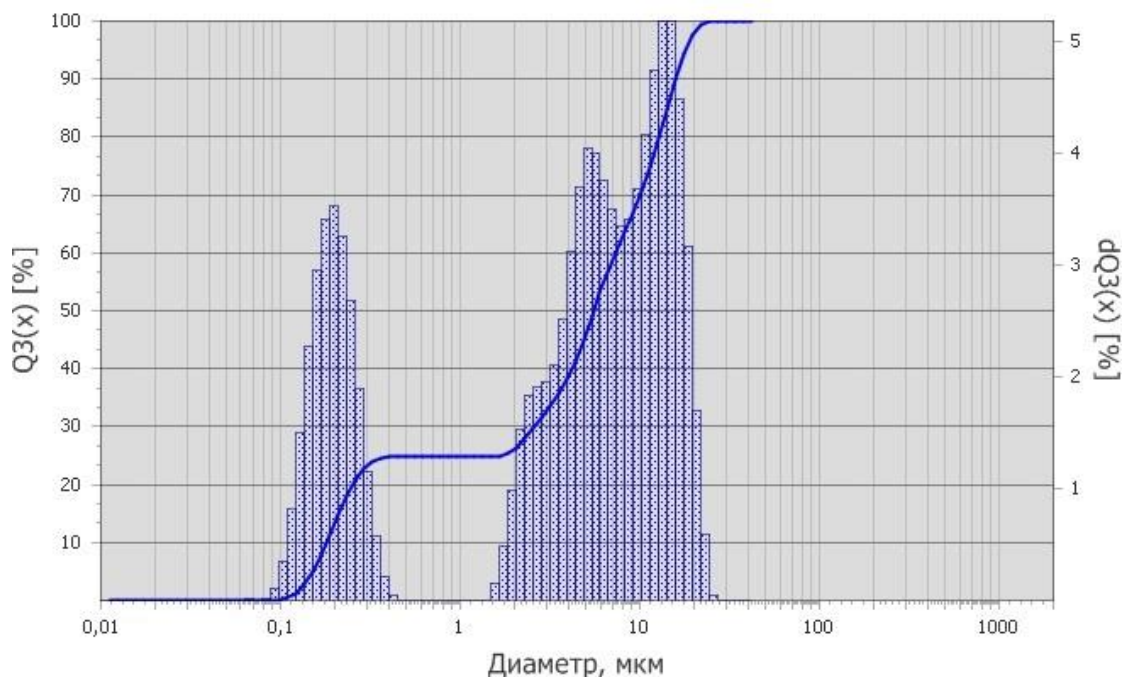


Рисунок 3.5 - Распределение по размерам частиц порошка оксида алюминия (Al-Si) после измельчения.

$Q3(x)$  – общее массовое содержание частиц (интегральное), %;  $dQ3(x)$  – содержание частиц по размерам (гистограмма), %

Результаты исследования размера частиц, представлены в таблице 3.2.

Таблица - 3.2

Результаты гранулометрического анализа измельченного порошка оксида алюминия

Содержание частиц, %	10	50	90
Размер частиц, мкм	<0,18	<5,52	<15,89

Так как приборы такого типа крайне редко применяются в производственной практике предприятий реального сектора экономики, то для

контроля качества измельченного материала использовали метод воздухопроницаемости слоя порошка. Данный метод позволяет определить удельную поверхность и средний размер частиц исследуемого материала с помощью прибора ПСХ-10а. Средний размер частиц составляет  $1,1 \pm 0,1$  мкм, а удельная поверхность составила  $18000 \pm 100$  см<sup>2</sup>/г.

### **3.1.1. Изучение тонкой структуры порошка АК12 и РФА, полученного химическим диспергированием**

Порошок состоит из агломератов частиц, преобладающие размеры которых находятся в пределах 10-20 микрометров, сформированных из изометричных кристаллов с размерами 2-3 микрометра и отличающихся нерегулярной формой.

Важно отметить, что высокая способность агломератов данного порошка к адсорбции гидроксильных ионов обусловлена их значительной дисперсностью.

Исходя из анализа, было обнаружено, что часть порошка содержит частицы размером свыше 100 микрометров, в связи с чем порошок подвергли просеиванию через сито с отверстиями 0,100 мм для удаления более крупных фракций.

В процессе химического диспергирования одновременно формируются как зернистые частицы с размерами от 63/50 микрометров до 1000 микрометров, демонстрируемые на рисунке 3.6., так и дисперсные элементы меньше 50 микрометров, причем разнообразие размеров частиц обусловлено механизмом химического диспергирования, при котором зернистые частицы образуются вследствие зернограничной коррозии алюминиевого сплава, а дисперсные - в результате взаимодействия щелочного раствора с поверхностью зерен сплава, причем доминирование того или иного процесса определяет соотношение различных фракций в конечном осадке; большая



часть зернистых фракций представлена металлическими частицами, покрытыми слоем металлогидроксида.

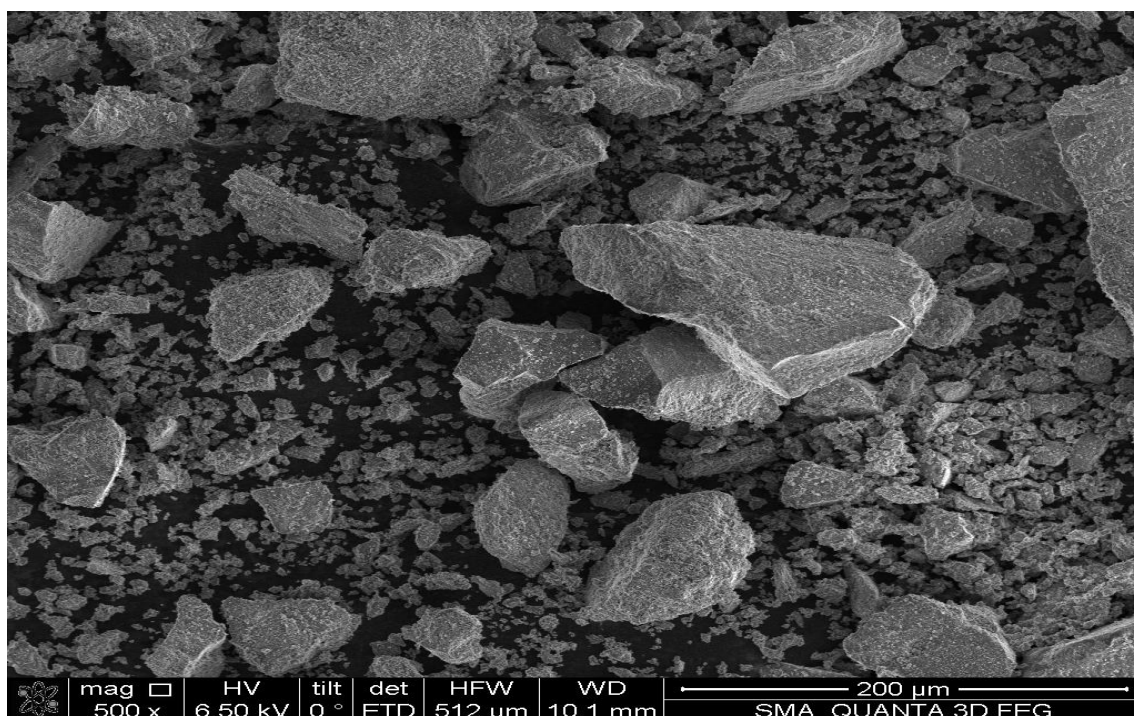


Рисунок 3.6 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Si 12% (масс.) (длина линии–метки 200 мкм)

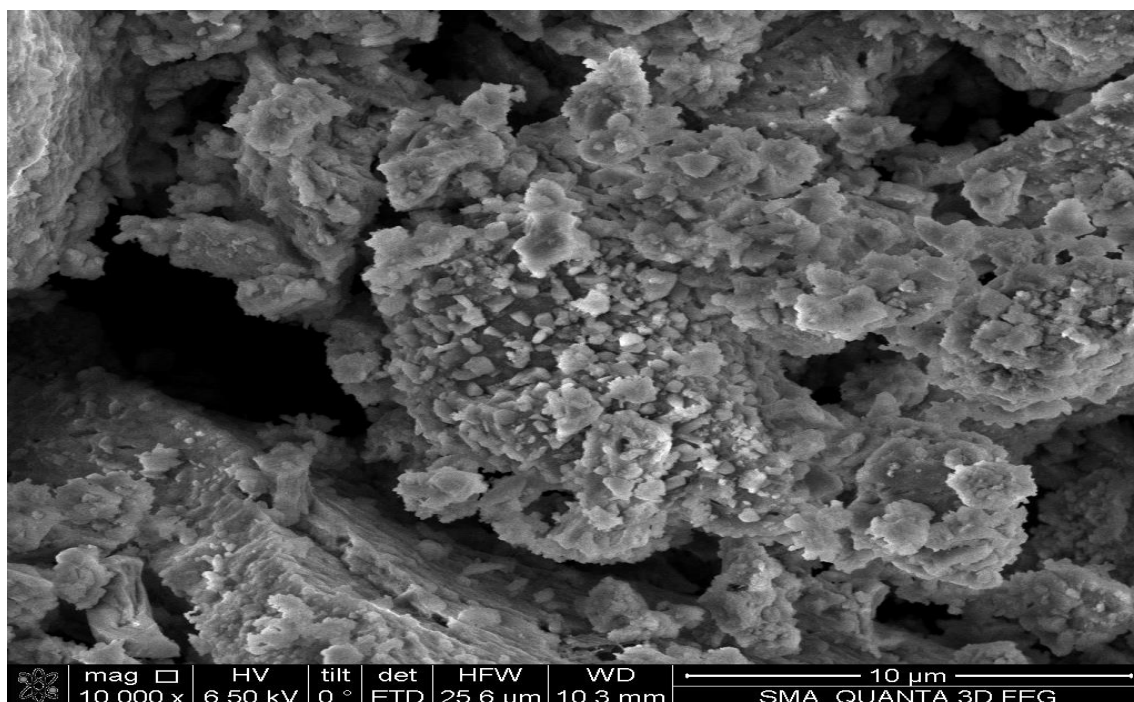


Рисунок 3.6 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Si 12% (масс.) (длина линии–метки 10 мкм)

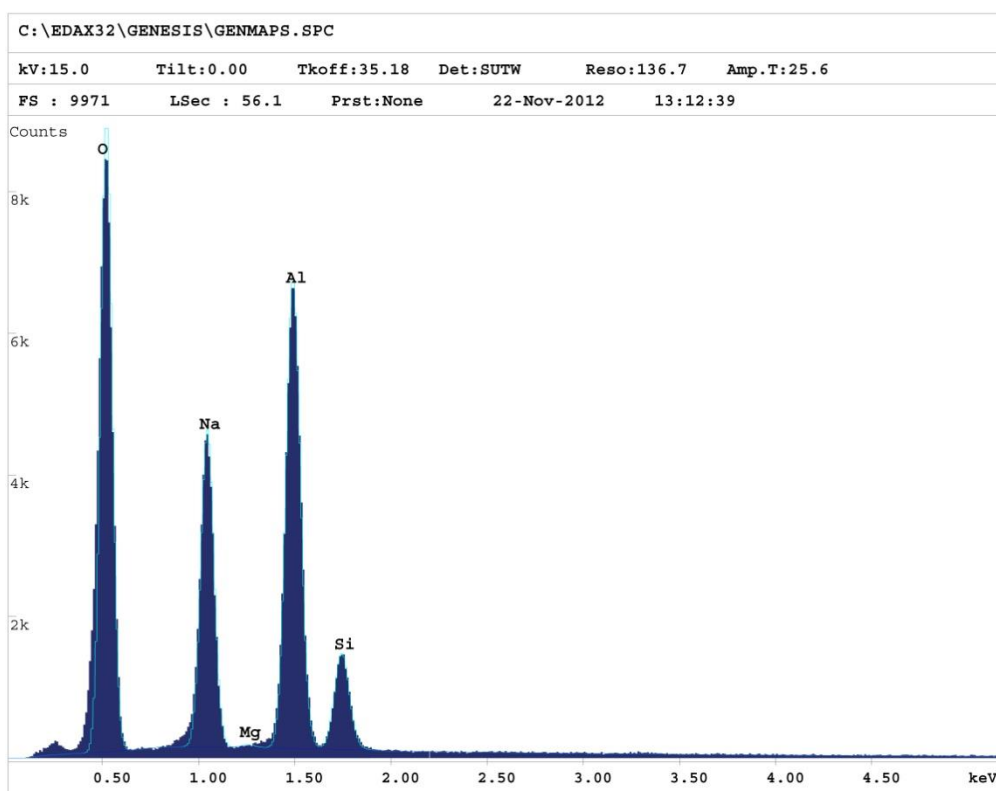
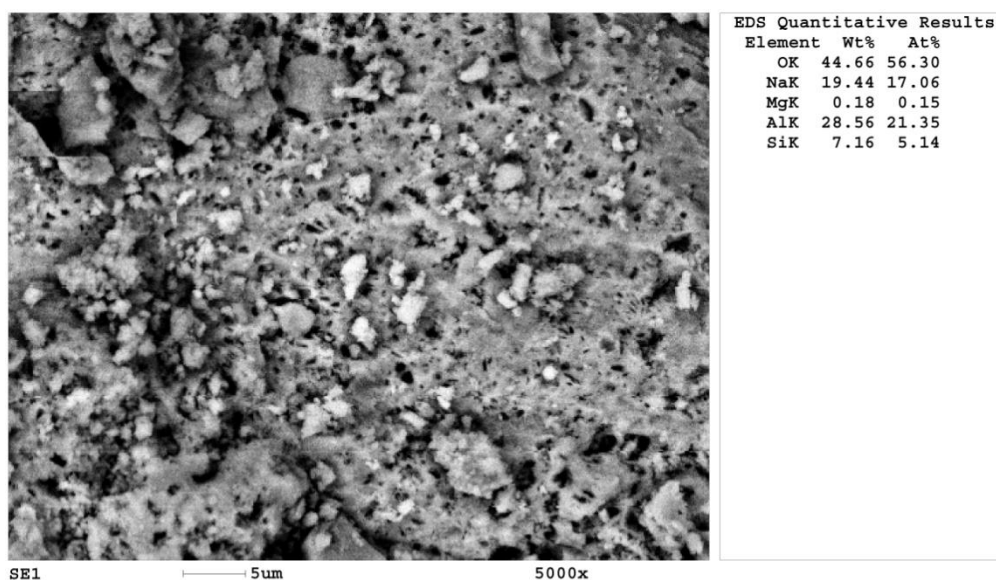


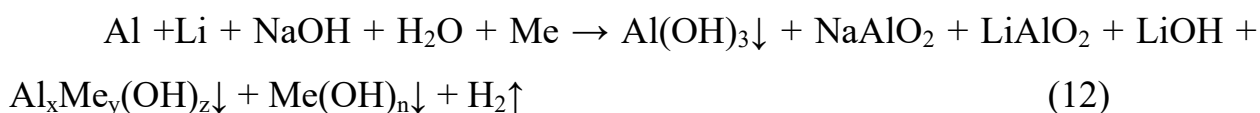
Рисунок 3.6 – Фазовый состав порошка после химического диспергирования сплава Al-Si 12% (масс.)

Этот образец складывается из гиббсита и байерита, причем доля гиббсита значительно преобладает, достигая 87%, при этом кристаллические размеры обеих фаз равняются 28 нм. Замечено, что дифракционный спектр гиббсита из этой пробы точно совпадает с тем, который характерен для

естественно встречающегося гиббсита, причем спектр этого минерала демонстрирует более широкий спектр линий по сравнению со спектром синтетического  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , что объясняется наличием химических добавок в его структуре. Таким образом, можно заключить, что кристаллическая структура гиббсита в исследуемом образце насыщена кремниевыми ионами, что придает ей спектральные характеристики, схожие с естественным минералом.

### 3.2. Получение и изучение свойств порошка В-1469, полученного химическим диспергированием

Все компоненты металлического сплава В-1469, за исключением лития, могут вступать в реакцию с раствором едкого натра, образуя нерастворимые осадки соответствующих гидроксидов, склонных к осаждению [142]. Литий, вступая в реакцию с гидроксильными ионами, формирует растворимое соединение  $\text{LiOH}$ , по своим характеристикам сходное с едким натром. Исходя из описанного, реакцию взаимодействия сплава  $\text{Al-Li}$  с водным раствором едкого натра можно предварительно описать следующим образом.



Необходимо подчеркнуть, что оксидные компоненты, синтезированные в процессе, будут исключительно равномерно распределены по всему объему шихты благодаря тому, что в процессе плавления исходного сплава достигается равномерное смешивание основного металла с добавленными легирующими элементами на молекулярном уровне.

Оптимальная чистота осадка наблюдается после одиннадцатой декантации, как указано в таблице 3.3, что соответствует результатам очистки осадка, полученного в результате химического диспергирования сплава  $\text{Al-Si}$ . Однако минимальное значение показателя рН среды для продукта химического диспергирования  $\text{Al-Li}$  много ниже (8,7 – в случае

диспергирования Al-Li сплава и 10,3 – в случае диспергирования Al-Si сплава). Это связано с более высоким содержанием дисперсной фракции (<50 мкм) в продукте химического диспергирования Al-Si сплава по сравнению с продуктом химического диспергирования Al-Li сплава (рис.3.5, 3.6). Для последнего характерно наличие значительной доли мелкозернистой фракции (63/50 мкм), что определяет процесс зернограничной коррозии этого сплава как доминирующий при химическом диспергировании.

Процессом декантации очищенный и при температуре 60°C высушенный осадок из сплава Al-Li без труда превращается в порошкообразное состояние с помощью пестика и ступки, обладая серым цветом. Обработка этого материала на воздухе при температуре 1350°C приводит к его окраске в светло-желтый цвет, как показано на рисунке 3.7, и он также легко становится порошковым при дальнейшем растирании. Спекшийся материал остается с желтоватым оттенком, причем изменения в окраске на различных этапах производственного процесса могут указывать на колебания в окислительных состояниях металлических ионов, содержащихся в составе [143].

Не менее значимым в данной технологии является вопрос поведения сложных многокомпонентных оксидов, включающих оксид главного металла сплава (Al) и оксиды легирующих металлов (Me), при температуре спекания образцов.

Таблица 3.3 – Значения показателя рН среды для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Li (1,5%масс.)

Показатель рН среды после n-кратной отмывки осадка путем декантации; n = 0...18																			
n	0*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18**
рН	12,8	12,2	12,2	12,1	11,9	11,4	10,5	10,1	9,4	9,1	8,9	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7



\* — значение рН при  $n = 0$  относится к исходному осадку до его отмывки;

\*\* — значение рН = 8,7 соответствует максимальной степени отмывки.

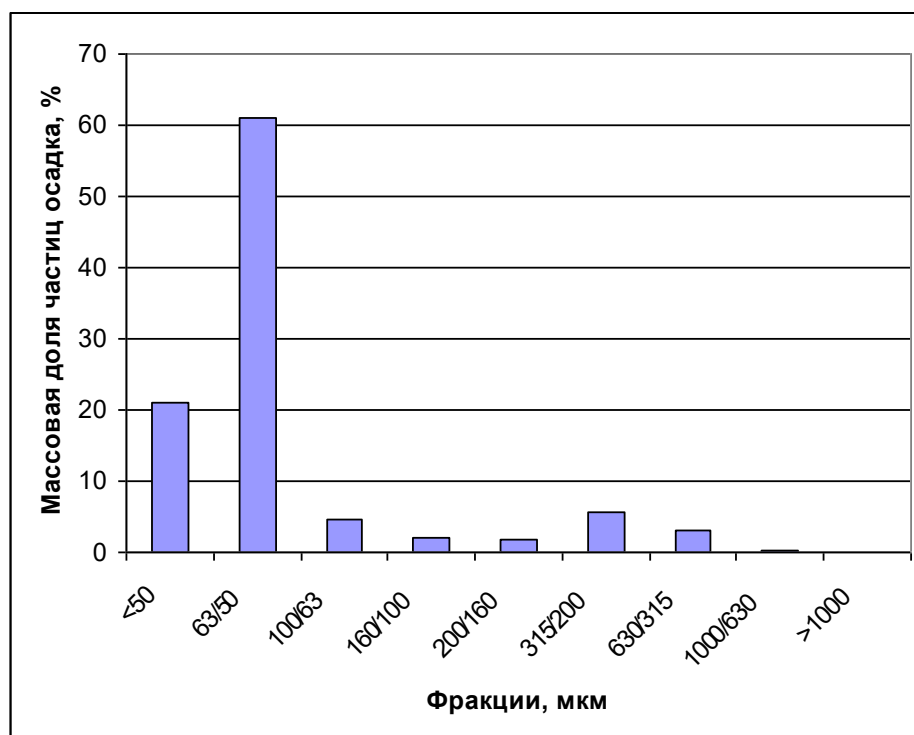


Рисунок 3.5 - Массовое распределение размерных фракций осадка, образовавшегося в результате химического диспергирования сплава Al-Li

Массовое распределение размерных фракций осадка, образовавшегося в результате химического диспергирования сплава Al-Li с массовым содержанием 1,5%, было выявлено посредством мокрого ситового анализа, при этом размер отверстий верхнего сита, через которые проникали частицы, обозначен в числителе, а размер отверстий нижнего сита, на котором задерживались частицы, указан в знаменателе.

Химическое диспергирование достигается за счет взаимодействия щелочи со сплавом по его межзеренным границам, обладающим повышенной поверхностной энергией. Это границы с большой протяженностью и кривизной между наиболее мелкими зернами сплава. Такие зерна образуются

при охлаждении сплава на этапе его изготовления в низкотемпературной области, в которой коэффициент диффузии невелик, вследствие чего рекристаллизационный рост зерен незначителен (тогда как наиболее крупные зерна формируются в высокотемпературной области «ликвидус-солидус», в которой коэффициент диффузии значителен и имеет место активный рост зерен).

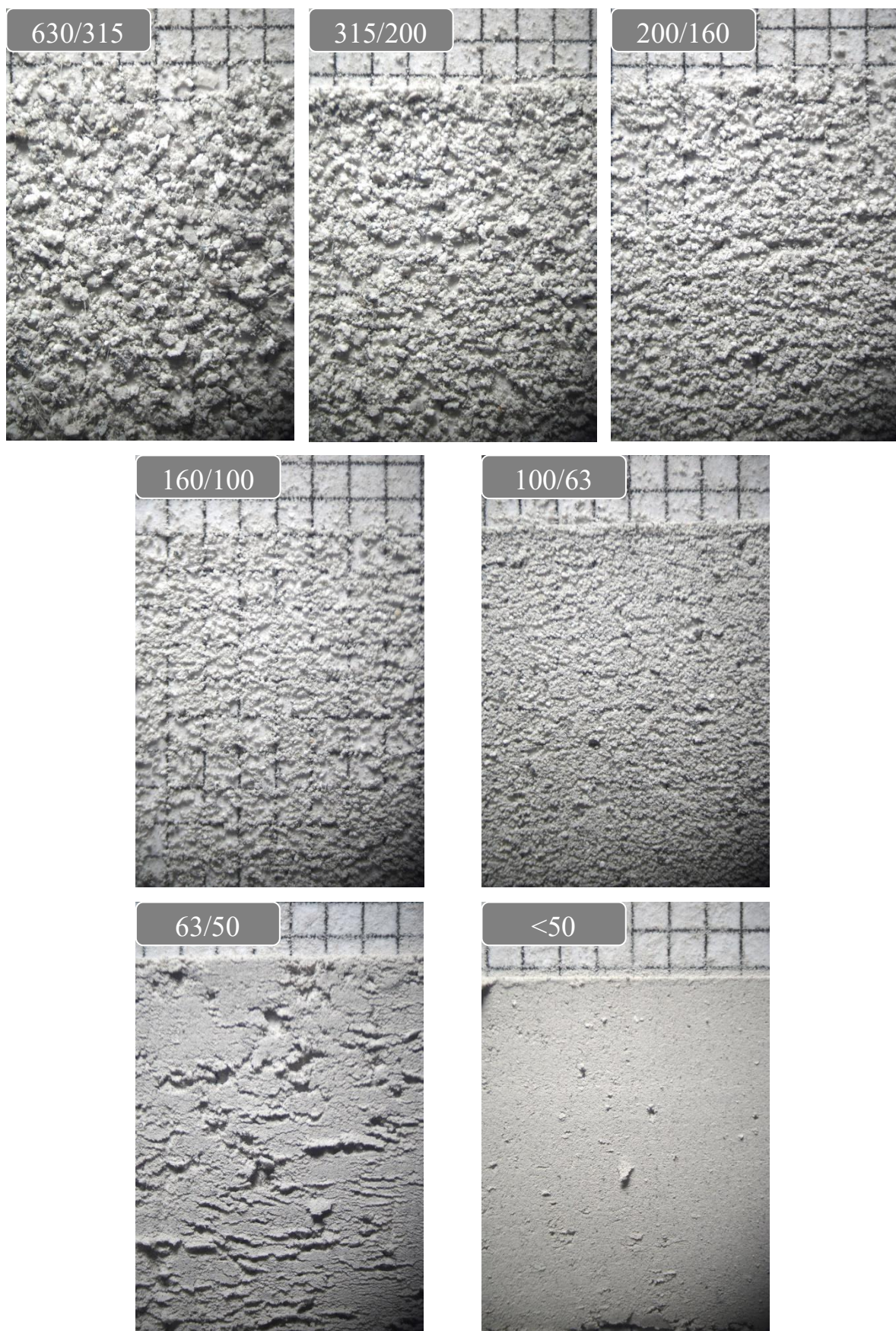


Рисунок 3.6 - Форма частиц осадка, полученного в результате химического диспергирования сплава Al-Li с массовой долей 1,5%,

классифицирована по размерам через мокрый ситовой анализ, при этом размер сторон квадратов подложки составляет 1 мм.

Важно отметить, что болванка из сплава В-1469 находится в деформированном состоянии (холодная прокатка), что увеличивает энергию границ и повышает скорость диспергирования.

Также установлено, что включения литиевых фаз ускоряют процесс диспергирования и позволяют говорить не только о зернограницной коррозии, но и о коррозии, протекающей по телу всего зерна в местах включения литиевых фаз. Дополнительным центром коррозии, присутствующим в обоих образцах, являются зоны старения, обладающие повышенной энергией.

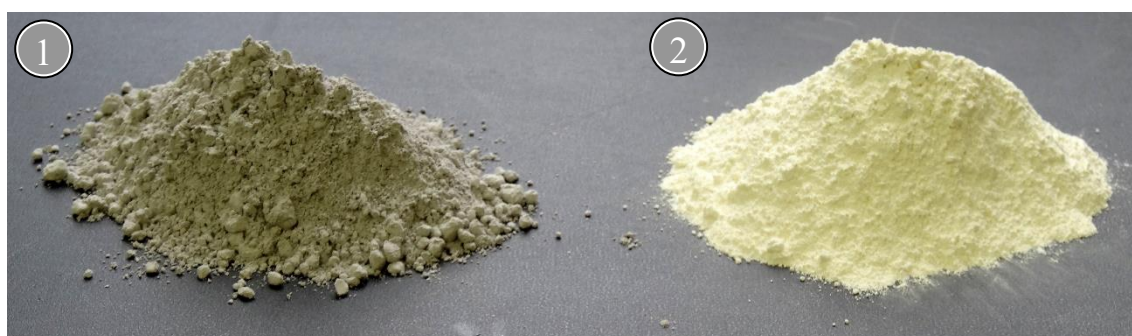


Рисунок 3.7 - Морфология осадка, сформированного в результате химического диспергирования сплава Al-Li с массовой долей 1,5%, охарактеризована следующим образом: 1 – осадок после процесса сушки; 2 – осадок, который подвергся термической обработке на воздухе при температуре 1350°C в течение одного часа.

Гранулометрический состав частиц порошка оксида алюминия, полученного после химического диспергирования, измельчения и сушки, представлен на рисунке 3.8.

Таблица 3.4 - Результаты гранулометрического анализа измельченного порошка оксида алюминия

Содержание частиц, %	10	50	90
Размер частиц, мкм	<0,13	<1,32	<7,23



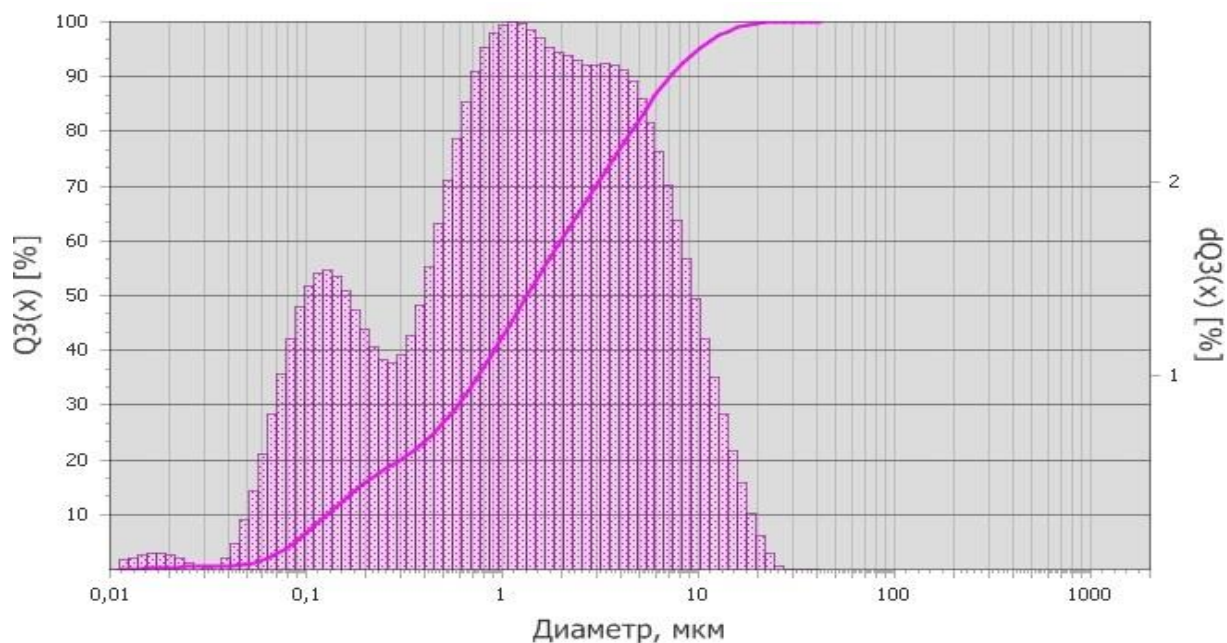


Рисунок 3.8 - Распределение по размерам частиц порошка оксида алюминия (Al-Li) после измельчения

$Q3(x)$  – общее массовое содержание частиц (интегральное), %;  $dQ3(x)$  – содержание частиц по размерам (гистограмма), %

### 3.2.1. Изучение тонкой структуры порошка В-1469 и РФА, полученного химическим диспергированием

Проведенный микроструктурный анализ показал, что исходная структура деформированного полуфабриката из сплава В-1469 имеет волокнистую структуру, которая характеризуется плоскостно-линейной ориентацией и наличием строчечного распределения избыточных фаз [144, 145]. Полученное изображение микроструктуры приведено на рисунке 3.9. и 3.10.

Согласно данным электронномикроскопического исследования, в сплаве присутствуют фазы: D -  $Al_3Li$ ,  $\delta'$  -  $Al_2LiMg$ ,  $T_1$  -  $Al_2CuLi$ ,  $\beta'$  -  $CuAl_2$ . Основной фазой в сплаве В-1469, отвечающей за формирование комплекса его свойств, является комплексная - фаза, в состав которой входят атомы меди, серебра и лития. При низкотемпературном старении данного сплава возможно

образование не большого количества литийсодержащей упрочняющей фазы (5' - фаза) [145].

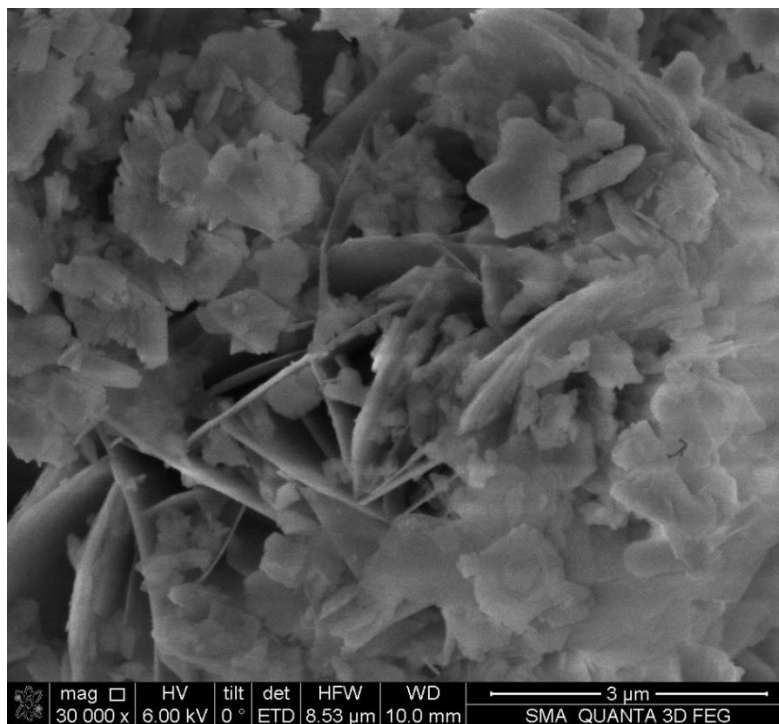


Рисунок 3.9 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Li (длина линии–метки 3 мкм)

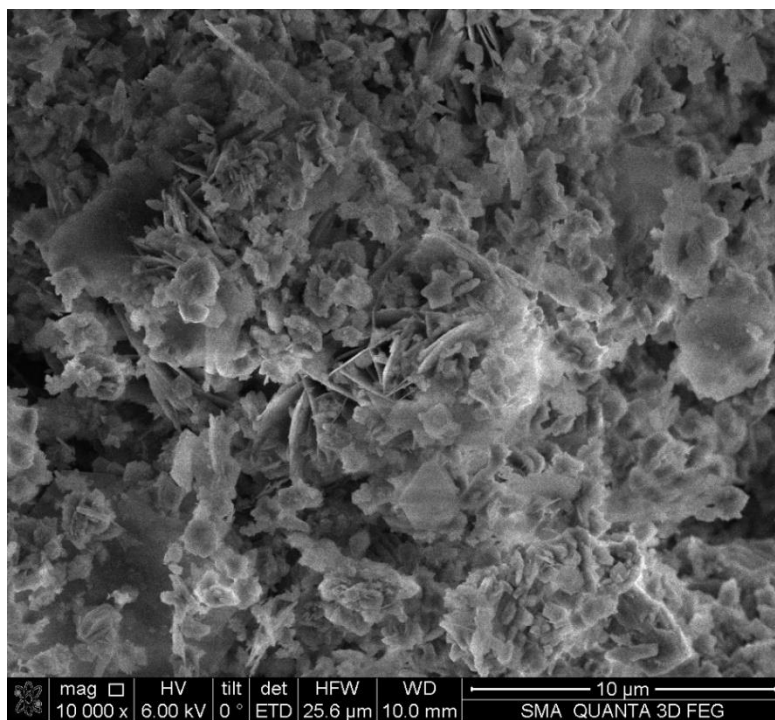


Рисунок 3.10 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Li (длина линии–метки 10 мкм)

Подробное изучение литературных источников [146-148] показало, что для сплавов алюминия, содержащих литий, характерно распределение литийсодержащих фаз по телу зерна, аналогично распределению зон Гинье-Престона. Пластинки литиевых фаз расположены в теле зерна на близком расстоянии друг от друга. На рисунке 3.9 приведена микроструктура сплава В-1469, иллюстрирующая особенности распределения фаз, содержащих литий, в порошковой пробе.

Для порошка характерно преобладание пластинчатых частичек в виде чешуек, преимущественно шестиугольной или округлой формы. Толщина данных пластинок составляет от 100 до 600 нм. Размеры определялись с помощью специальной компьютерной программы, входящий в комплект программного обеспечения, необходимого для работы микроскопа Quanta 3D Dual Beam.

Также обращает на себя внимание фрагменты данных пластинок, которые заметно отделены от зерен исходного сплава подвергшиеся химическому диспергированию. О разрушении тела зерна свидетельствует его неправильная форма, присутствие «надрывов» и наличие ямок «травления».

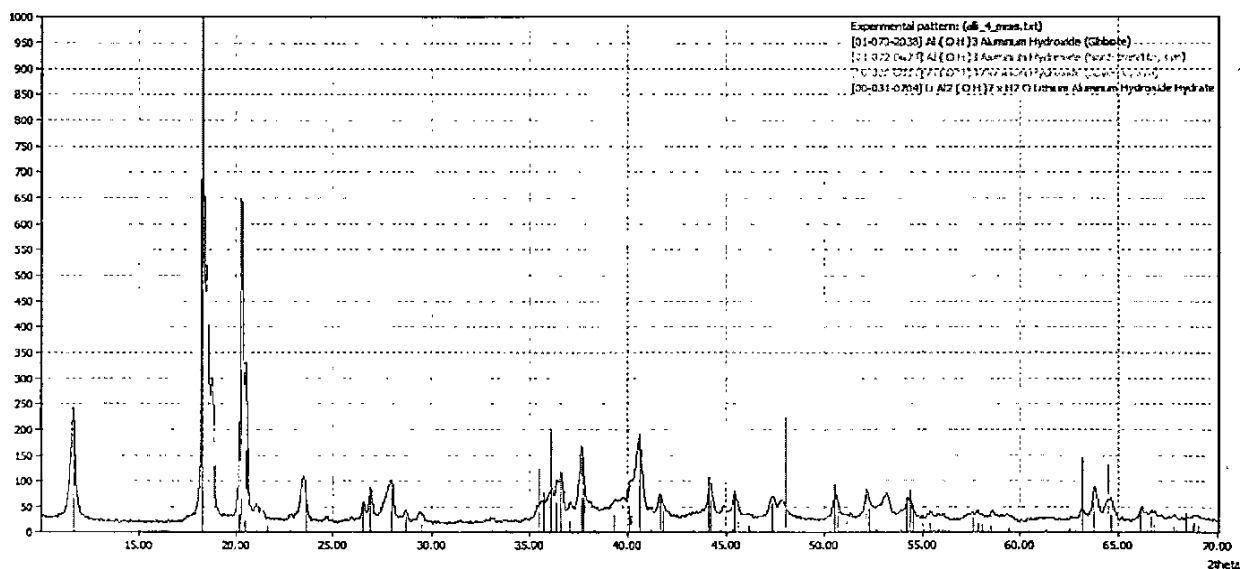


Рисунок 3.11 - Результаты рентгенофазового анализа порошкового образца до термической обработки (исходный порошок гидроксида алюминия)

получен из сплава В-1469). Доминирующими фазами являются оксид алюминия и сложные фазовые составы.

В этом процессе, декомпозиция комплексного гидроксида и отдельных гидроксидов металлов способствует образованию многообразных сложных многокомпонентных оксидов, аналогичных шпинелям.

Таблица 3.5 - Фазовый состав порошка Al-Li

№	Фаза	Наименование
1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Гиббсит
2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Байерит
3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Нордстандит
4	$\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \times \text{H}_2\text{O}$	Диалюминат лития

Метод РФЭС (табл. 3.5) (2%) в несколько раз чувствительнее, чем РФА (4%). Однако, содержание большинства легирующих элементов в исходном сплаве лежит за пределами измерения как одного, так и другого методов. Соответственно, образуемые в порошке фазы, как и присутствующие элементы, не могут быть зафиксированы. Для подробного изучения процессов требуется применение сверх-чувствительных методов определения фазового состава.

Большинство элементов исходного сплава образуют в воде гидроксиды и легко теряются в процессе отмывки. Наличие в составе порошка ионов натрия обусловлено использованием для диспергирования натриевой щелочи. Ионы кальция появляются в результате использования для отмывки водопроводной воды.

### **3.3. Получение и изучение свойств порошка Al-Mo, полученного химическим диспергированием**

Для получения порошка оксида алюминия, легированного молибденом, использовали алюминиевый сплав Al-Mo, где содержание молибдена составляло 10% масс. Гидроксид алюминия синтезировали, используя



процедуру химического диспергирования сплава в 4% молярном растворе NaOH.

Осадок, образовавшийся в результате, подвергли промывке методом декантации, после чего порошок высушили и поддали термической обработке. Механизм химического диспергирования сплава опирается на основные принципы неорганической химии [149]. Процесс химического диспергирования заключается в окислении алюминиевого сплава в щелочной среде. На поверхности алюминиевого сплава образуется окисная пленка, которая препятствует взаимодействию алюминия с водой. Для разрушения данной пленки готовят щелочной раствор NaOH + H<sub>2</sub>O. В дальнейшем взаимодействии алюминиевого сплава с водой идет по реакции (13):



В результате протекающей реакции образуется осадок серого цвета (рис. 3.12)/

Важно отметить, что процесс сушки первичного, не подвергнутого очистке осадка потребовал использования температуры до 200°C, что приводило к образованию компактного коржа, расколоть который на мелкие части было сложно. Подобное явление зафиксировано и для порошка, полученного в результате химического диспергирования сплава Al-Si, что демонстрируется на иллюстрации 3.1. Предполагается, что такое поведение материала обусловлено полимеризацией гидроксида алюминия в условиях высокой концентрации щелочных ионов OH<sup>-</sup>, приводящей к формированию полимерных структур (HO)<sub>2</sub>-Al-O-Al-(OH)<sub>2</sub>, процесс, активизирующийся при температуре 200°C, в то время как уход воды, не участвующей в химических связях (для очищенных осадков n=18), происходит при гораздо более низкой температуре 60°C.

Необходимо отметить, что термическая обработка первичного осадка (n=0) на воздухе при температуре 1350°C (рис. 3.13) приводила к формированию плотных сгустков, дробление которых до состояния

мелкодисперсного порошка, используемого для изготовления шихты, оказывалось сложным заданием; размалывание данных сгустков производилось вручную с использованием фарфоровой ступки и пестика, в то время как осадок после очистки ( $n=18$ ) легко превращался в мелкодисперсный порошок при аналогичном использовании ступки и пестика.

Особенностью процесса очистки осадка, описанного в таблице 3.6, является постоянство рН среды после двенадцатого цикла декантации, что связано с трудностями в изъятии ионного слоя, обогащенного гидроксильными группами  $\text{OH}^-$ , с поверхности частиц, обладающих значительным адсорбционным потенциалом. Причем наличие гидроксильных групп в ионном слое прямо связано с уровнем дисперсности частиц, так что повышенная дисперсность способствует росту количества гидроксильных групп.



Рисунок 3.12 – Вид порошка после химического диспергирования Al-Mo.



Рисунок 3.13 – Вид порошка после химического диспергирования Al-Mo и термообработки при 1350°C с выдержкой 1 час.

Наибольшая эффективность очистки осадка наблюдается при проведении одиннадцатого цикла декантации, как отображено в таблице 3, а на иллюстрации 6 представлены измерения рН среды для продукта, полученного в результате химического диспергирования сплава Al-Mo с содержанием 10% по массе, в форме графика.

Таблица 3.6 – Значения показателя рН среды для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Mo (10% масс.)

Показатель рН среды после n-кратной отмывки осадка путем декантации; n = 0...18																			
n	0*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18**
рН	12,5	12,1	11,9	11,7	11,6	11,4	10,3	9,5	9,1	8,8	8,6	8,3	8,2	8,1	8,0	7,9	7,9	7,9	7,9

\* — значение рН при n = 0 относится к исходному осадку до его отмывки;

\*\* — значение рН = 7,9 соответствует максимальной степени отмывки.

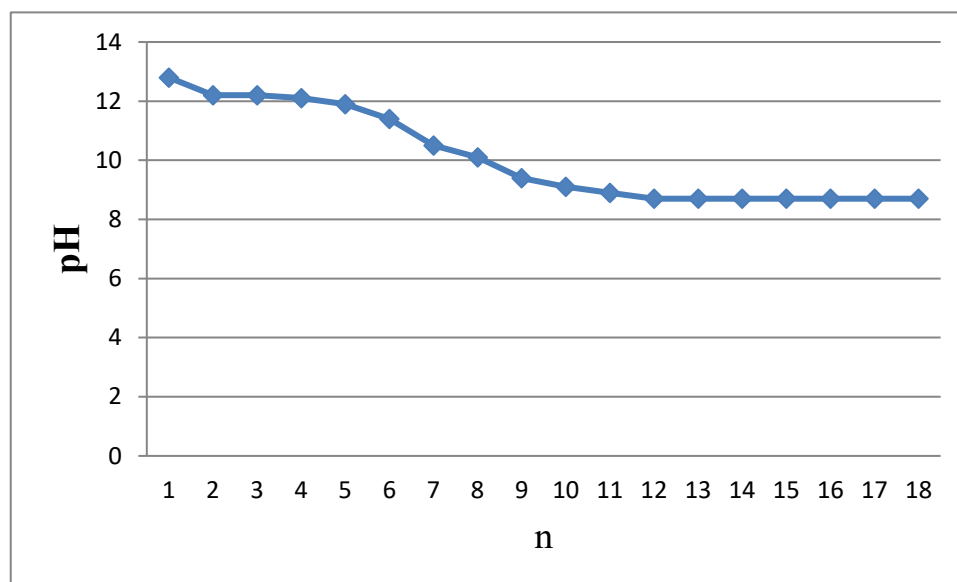


Рисунок 3.14 – Значения показателя рН среды для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Mo (10%масс.)

Гранулометрический состав частиц порошка оксида алюминия полученного после химического диспергирования после измельчения и сушки демонстрируется на рисунке 3.15.

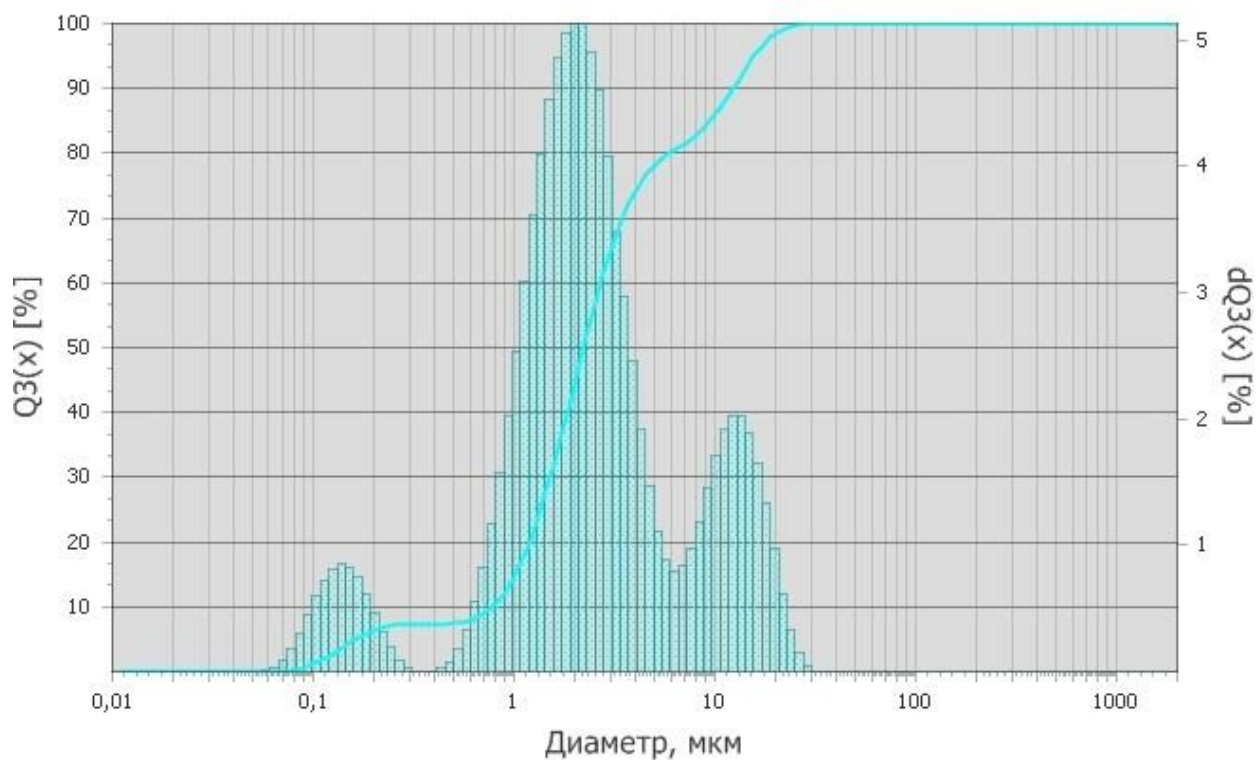


Рисунок 3.15 - Распределение по размерам частиц порошка оксида алюминия (Al-Mo) после измельчения.

$Q3(x)$  – общее массовое содержание частиц (интегральное), %;  $dQ3(x)$  – содержание частиц по размерам (гистограмма), %

Гранулометрический состав частиц порошка оксида алюминия, полученного после химического диспергирования, измельчения и сушки, представлен на рисунке 3.7.

Таблица 3.7 - Результаты гранулометрического анализа измельченного порошка оксида алюминия

Содержание частиц, %	10	50	90
Размер частиц, мкм	<0,77	<2,22	<12,28

### 3.3.1. Изучение тонкой структуры порошка Al-Mo и РФА, полученного химическим диспергированием

Особенность данного порошка является то, что после термообработки он имеет серый цвет, что свидетельствует о сложном фазовом составе. Исследование рентгенофазовым анализом (РФА) данного образца представлено в таблицах 3.8 и 3.9, которые охватывают размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз, а также визуализировано на рисунках с 3.15 по 3.17. В составе порошковой пробы Al-Mo выделены ключевые кристаллические фазы: гиббсит ( $\alpha$  -  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ) и байерит ( $\beta$  -  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ), с преобладанием гиббсита, который занимает 54% от общего объема, при этом ОКР для байерита составляет 43 нм, а для гиббсита – 41 нм. Кроме того, обнаружена фаза кальцита с долей в 1% от общего объема. Важно отметить, что несмотря на наличие 10% массы ванадия в исходном сплаве, рентгенофазовый анализ не выявил ванадиевых фаз, что может указывать на их аморфное состояние.

Исследование дифференциально-термического поведения порошковой смеси, подвергнутой термической обработке из гидроксида алюминия и молибдата кальция (повелита), выявило, что процесс декомпозиции данных соединений протекает поэтапно: начиная с 300°C, наблюдается эндотермический процесс, отражающий удаление кристаллической воды. С

повышением температуры зафиксировано более интенсивное разложение с высвобождением активного кислорода и диоксида углерода, при этом в диапазоне от 300 до 550°C зафиксирован слабый эндоэффект, обусловленный завершением процесса выделения кислорода и воды. Между 750 и 850°C происходит полная декомпозиция вещества, сопровождаемая кристаллизацией молибдата кальция, без заметного изменения энергии согласно данным дифференциально-термического анализа, при этом общее уменьшение массы достигает 43%.

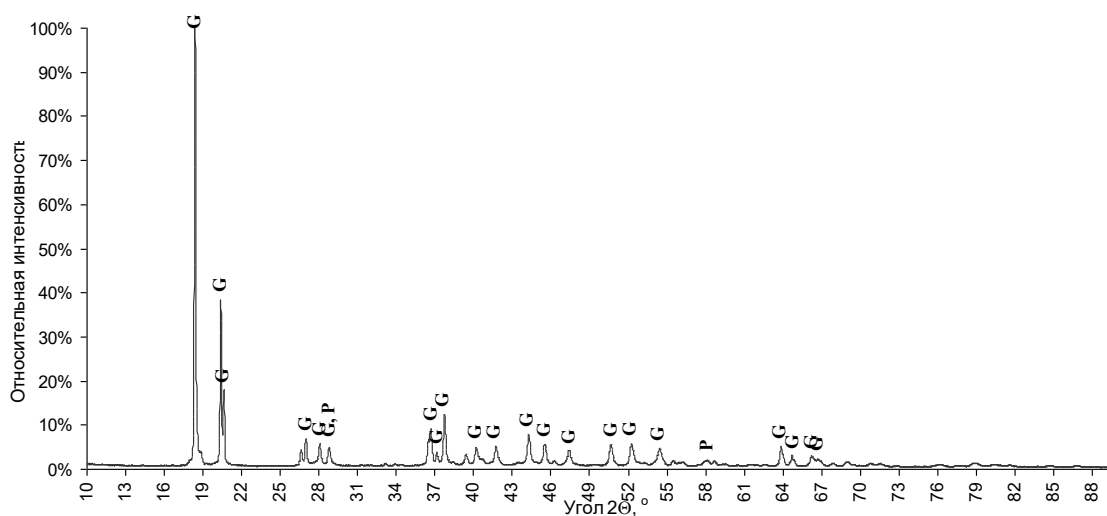


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма порошка после химического диспергирования Al-Mo

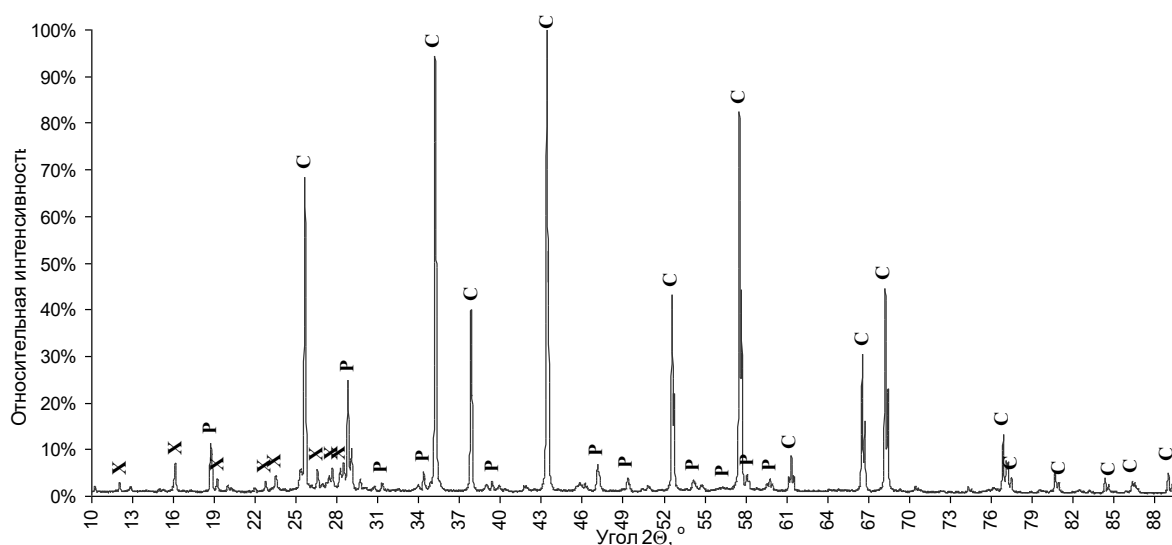


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма порошка после термообработки при 1350°C на основе сплава Al-Mo.

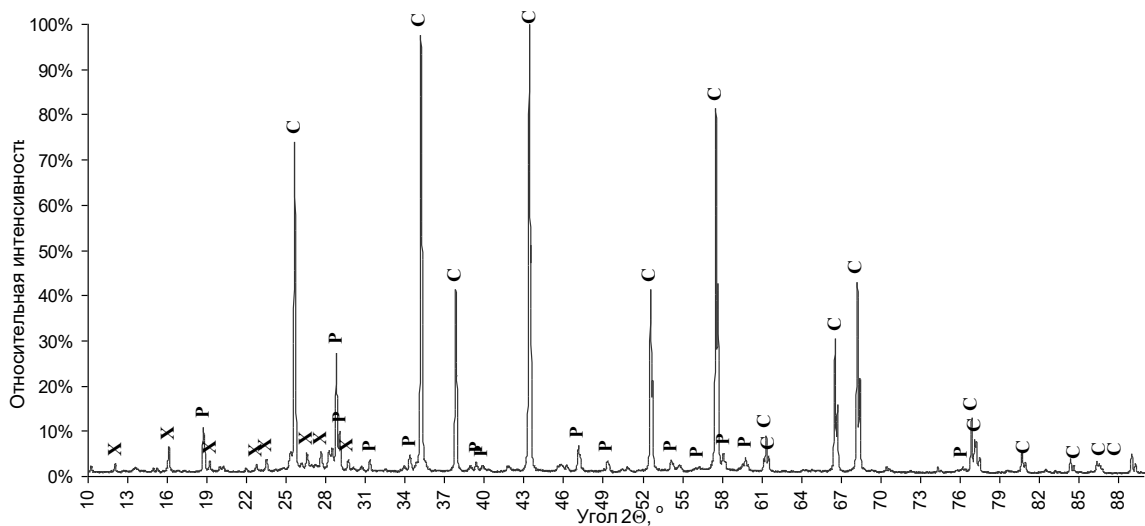


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма керамики из порошка на основе сплава Al-Mo.

Таблица 3.8 – Фазовый состав порошков Al-Mo, масс. %

Фаза	Формула	Порошок Al-10Mo	Порошок T=1350°C Al-10Mo	Керамика Al-10Mo
Unknown	-	1%	7%	7%
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	98%		
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		89%	90%
Повеллит	CaMoO <sub>4</sub>	1%	4%	4%

Таблица 3.9 – Размеры ОКР кристаллических фаз Al-Mo, нм

Фаза	Формула	Порошок Al-10Mo	Порошок T=1200°C Al-10Mo	Керамика Al-10Mo
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	86		
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240.3	211
Повеллит	CaMoO <sub>4</sub>	33	92.5	85

Процесс кристаллизации гидроксида алюминия преимущественно приводит к образованию гиббсита, индексы преломления которого находятся

в диапазоне от 1,586 до 1,587, факт, подтвержденный данными рентгенофазового исследования (см. таблицу 3.8). Порошковидные частицы склонны к агломерации, образуя кластеры с формой, близкой к сферической, и характеризующиеся структурой, напоминающей радиальные лучи, при этом кристаллы, составляющие сферические кластеры, проявляют призматический габитус, причем преобладающий размер агломератов находится в пределах 50-80 микрометров, тогда как габариты призматических кристаллов колеблются от 8 до 15 микрометров для 60% объема и от 15 до 40 микрометров для оставшихся 40%.

Анализ порошков и керамических материалов с помощью электронной микроскопии, как показано на изображениях (ссылка на рисунки 3.18 и 3.19), выявляющий их структурные характеристики, размеры кластеров и составляющие их кристаллы, позволяет сделать вывод о том, что реакция между сплавом алюминия, молибденом и водным раствором гидроксида натрия характеризуется высокой скоростью протекания. Эти процессы, сопровождающиеся выделением тепла как экзотермические реакции, способствуют повышению температуры в зоне реакции и увеличению размеров частиц осадка гидроксида за счет процессов рекристаллизации, что в свою очередь усиливает диффузию и приводит к значительному увеличению среднего размера кристаллов в агломератах порошковых образцов по сравнению с размерами частиц в порошке после спекания, обусловленному распылением частиц при образовании силиката повеллита в областях роста кристаллов.



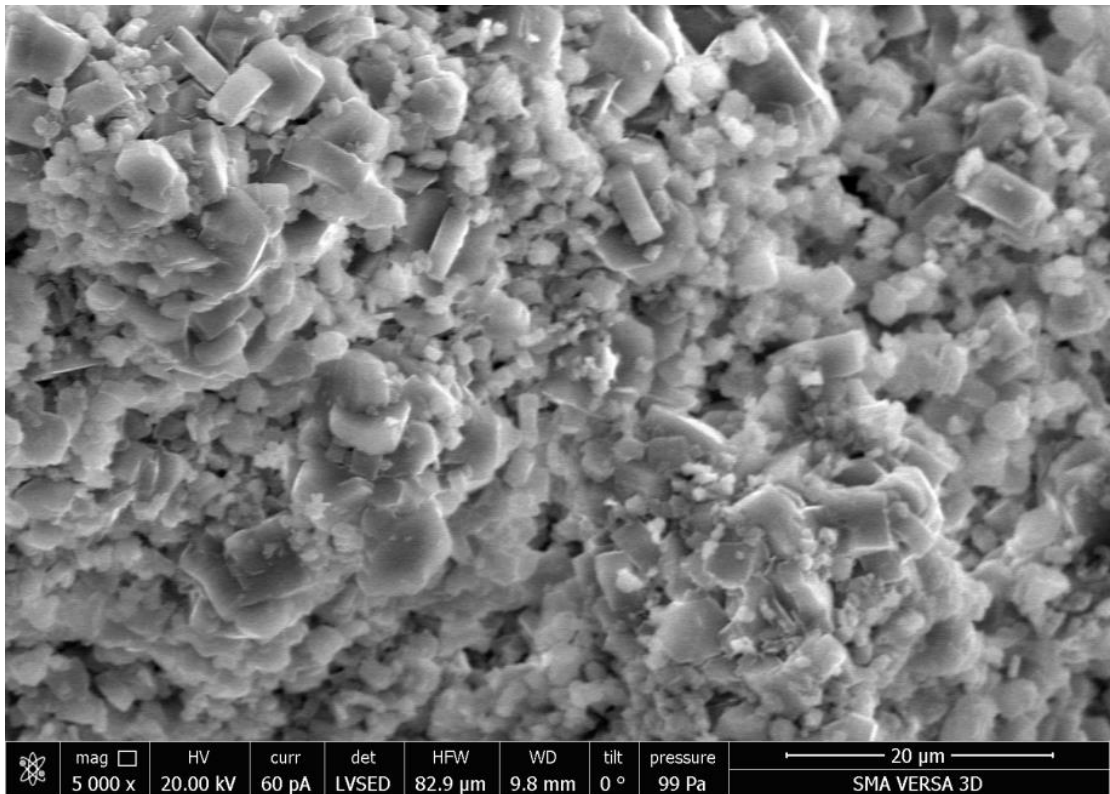


Рисунок 3.18 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Mo (длина линии-метки 20 мкм).

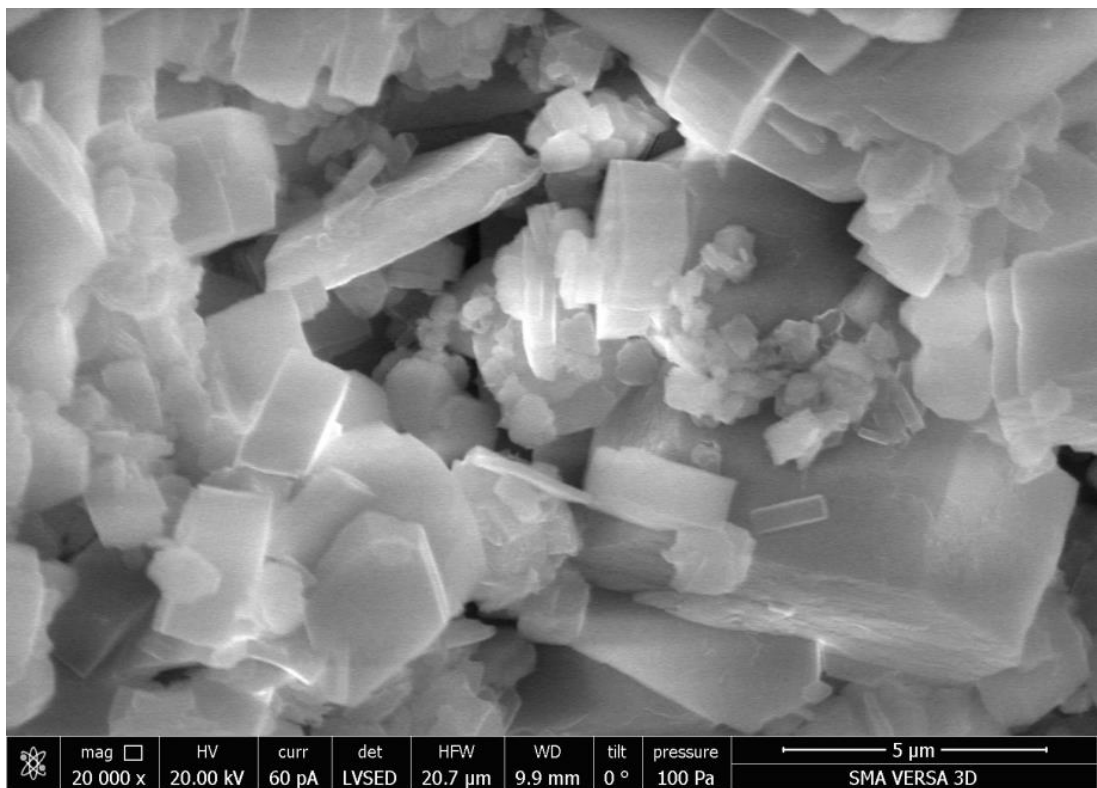
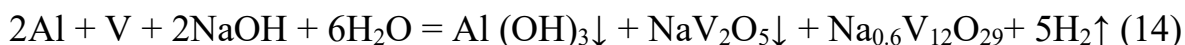


Рисунок 3.19 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Mo (длина линии-метки 5 мкм).

### 3.4. Получение и изучение свойств порошка Al-V, полученного химическим диспергированием

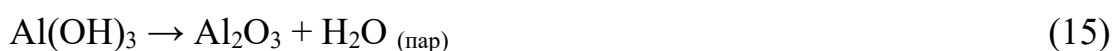
Достижение химического диспергирования обусловлено экзотермической реакцией:



В результате реакции образуются осадок, состоящий из смеси ванадата натрия с гидроксидом алюминия, раствор ванадата натрия и водород.

В результате которой формируются мелкодисперсные агломерированные частицы, склонные к быстрому оседанию в щелочной среде.

Для уменьшения рН среды осадка проводили его декантацию в количестве 18 раз. После этого его высушивали при 60°C и термообработывали при 1350°C до образования доминирующей алюмооксидной фазы:



Даже после реализации двенадцати этапов декантации, рН среды не подвергается изменениям вследствие высокой способности адсорбции на поверхности осадочных частиц, что препятствует исключению ионного слоя, обогащенного гидроксильными группами  $\text{OH}^-$ .

Наличие гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  в ионном слое напрямую коррелирует с дисперсностью частиц, подразумевая, что с повышением степени дисперсности возрастает и плотность гидроксильных групп.

Интересным и новым является то, что после термообработки получают порошки, имеющие различные цвета (рис. 3.20.), что можно связать с неравномерным температурным полем в печи и большим объемом порошка в высоком тигле (высота 70 мм, диаметр 50 мм) в результате выдержки в течение 1 часа. Данной температуры не хватает для полного перехода из гидроксида алюминия в оксидную фазу. Порошок имеет ярко выраженную цветовую гамму и четкую грань, в верхней части порошка

имеется четко выраженный коричневый цвет, в средней части тигля порошок имел бледно-желтоватый цвет, а в нижней части он соответствовал исходному не термообработанному порошку темно-серого цвета.

Таблица 3.10 – Значения показателя рН среды для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-V (12%масс.)

Показатель рН среды после n-кратной отмывки осадка путем декантации; n = 0...18																			
n	0*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18**
рН	12,8	12,5	11,9	11,7	11,6	11,4	10,9	10,5	10,1	9,8	9,6	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5

\* – значение рН при n = 0 относится к исходному осадку до его отмывки;

\*\* – значение рН = 10,3 соответствует максимальной степени отмывки осадка.

С целью получения однородного порошка и фракционного состава данный порошок измельчали в шаровой мельнице (аналогично Al-Si).



а



б

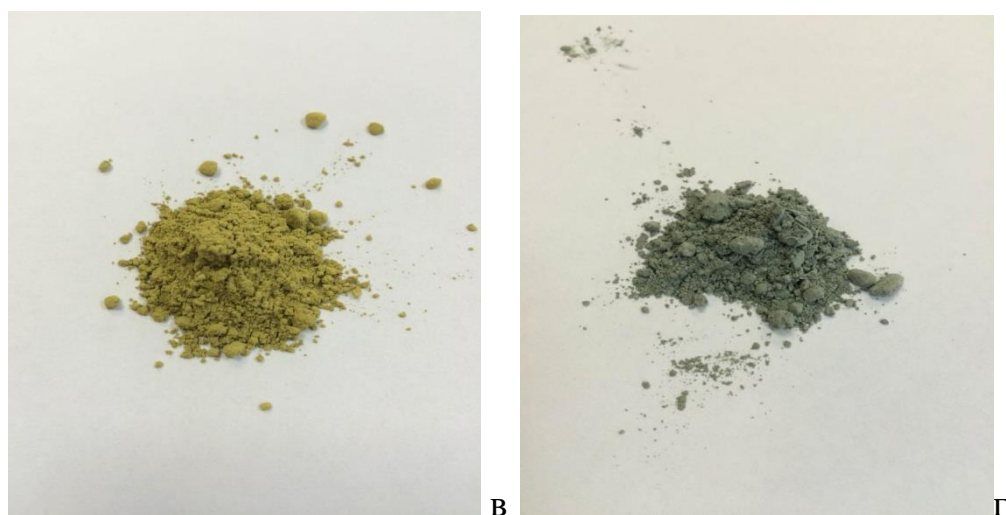


Рисунок 3.20 – Вид порошков: а - до термообработки; б, в, г-после термообработки

Гранулометрическое исследование порошка на основе сплава Al-V проводили на просеивающей машине AS 200 basic, результаты исследования приведены в таблице 3.11 и на рисунке 3.21.

Таблица – 3.11

Фракционный состав порошка

Сито, D, мм	Фракци я, мкм	Проба 1, % ВЫХОД а	Проба 2, % ВЫХОД а	Проба 3, % ВЫХОД а	Проба 4, % ВЫХОД а	Проба 5, % ВЫХОД а	Среднее арифметическ ое значение
0,315	>315	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
0,200	315/200	1,6	2,36	1,93	1,39	2,09	1,87
0,160	200/160	3,47	4,58	3,79	3,69	2,66	3,64
0,100	160/100	7,23	7,23	7,68	7,68	6,98	7,36
0,063	100/63	7,04	6,4	6,54	6,13	7,01	6,62
0,040	63/40	12,98	12,12	12,34	13,12	12,99	12,71
поддо н		68,02	66,7	67,5	67,5	68,02	67,55

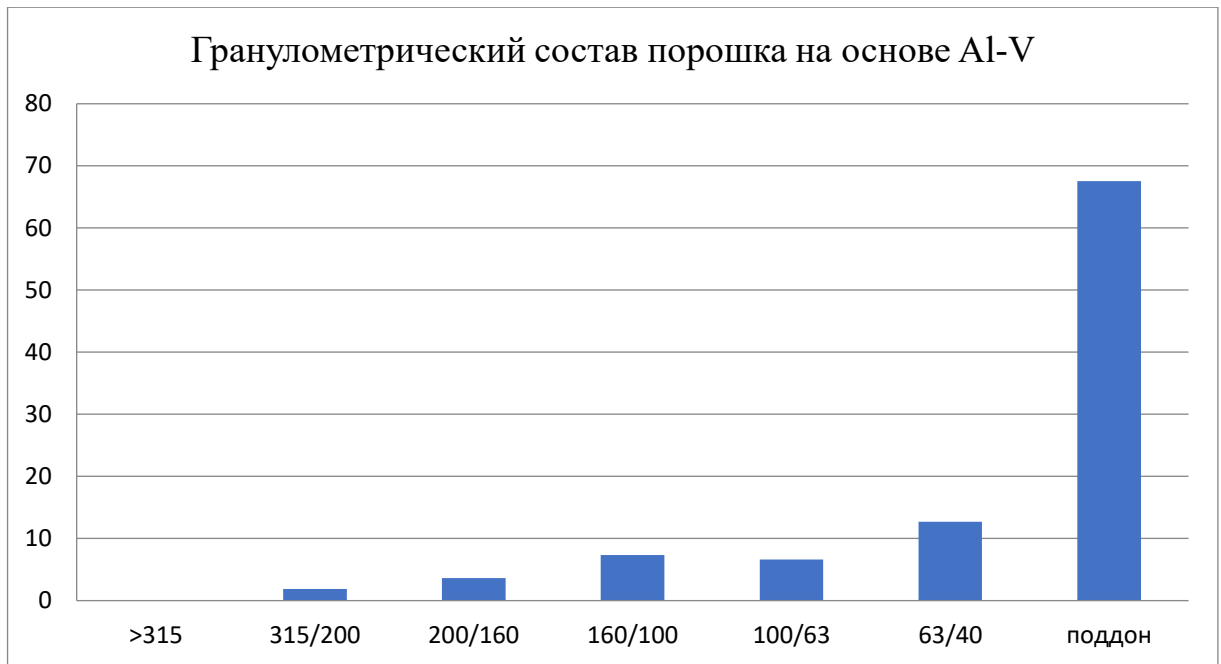


Рисунок 3.21 - Распределение массовой доли частиц порошка по фракциям.

Максимальное выход частиц составляет 67% для фракции меньше <40 мкм.

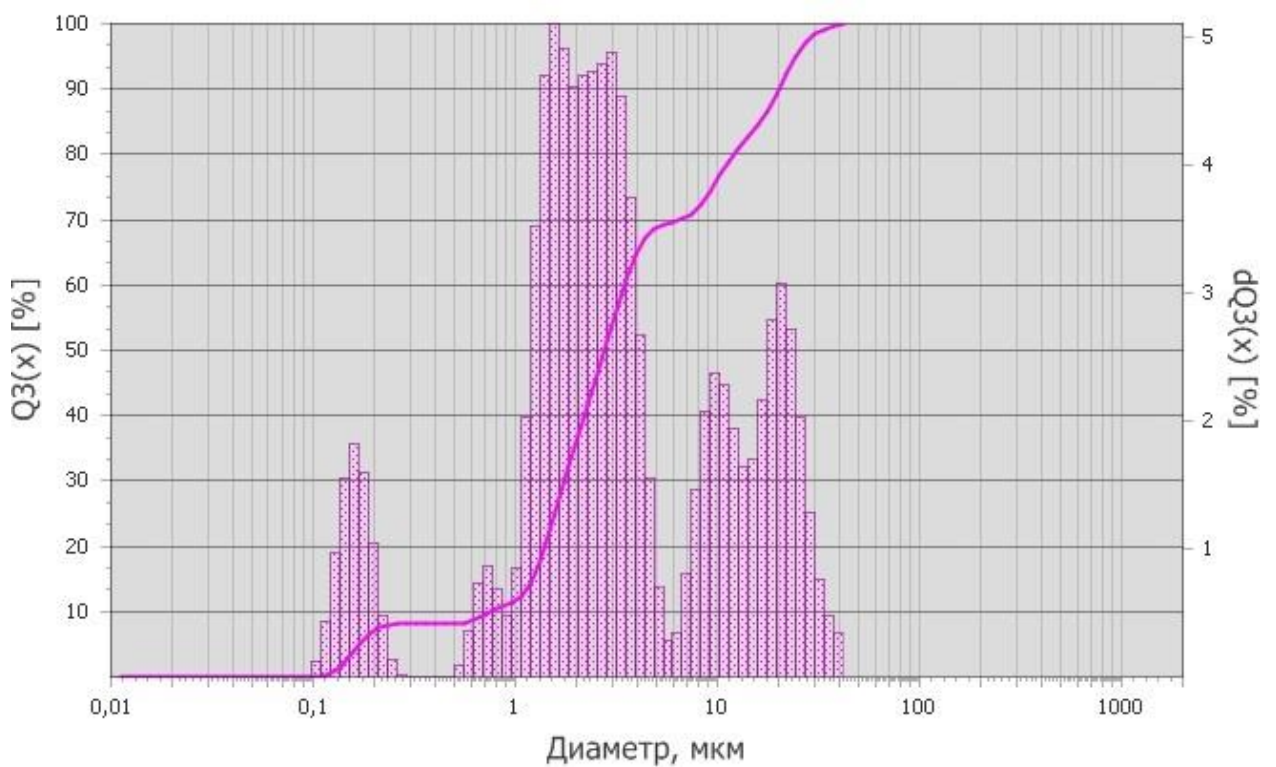


Рисунок 3.22 - Распределение по размерам частиц порошка оксида алюминия (Al-V) после измельчения.

$Q_3(x)$  – общее массовое содержание частиц (интегральное), %;  $dQ_3(x)$  – содержание частиц по размерам (гистограмма), %

Гранулометрический состав частиц порошка оксида алюминия, полученного после химического диспергирования, измельчения и сушки, представлен на рисунке 3.12.

Таблица 3.12 - Результаты гранулометрического анализа измельченного порошка оксида алюминия

Содержание частиц, %	10	50	90
Размер частиц, мкм	<0,74	<2,73	<20,26

#### **3.4.1. Изучение тонкой структуры порошка Al-V и РФА, полученного химическим диспергированием**

Результаты рентгеноструктурного анализа, отражённые в таблицах 3.13 и 3.14, демонстрируют, что главными кристаллическими компонентами порошковой пробы Al-10V в исходном состоянии служат гиббсит ( $\alpha$  -  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ) и байерит ( $\beta$  -  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ), с доминированием гиббсита на уровне 54%. Размеры кристаллитов для байерита достигают 43 нм, а для гиббсита – 41 нм. Помимо этих фаз, был выявлен кальцит, чей объём в общей массе составляет лишь 1%. Значимым и неожиданным обстоятельством является отсутствие в рентгенограммах фаз с ванадием несмотря на то, что исходный сплав содержит 10% масс. ванадия, что предположительно связано с аморфной природой ванадиевых соединений (рис. 3.23 – 3.26).

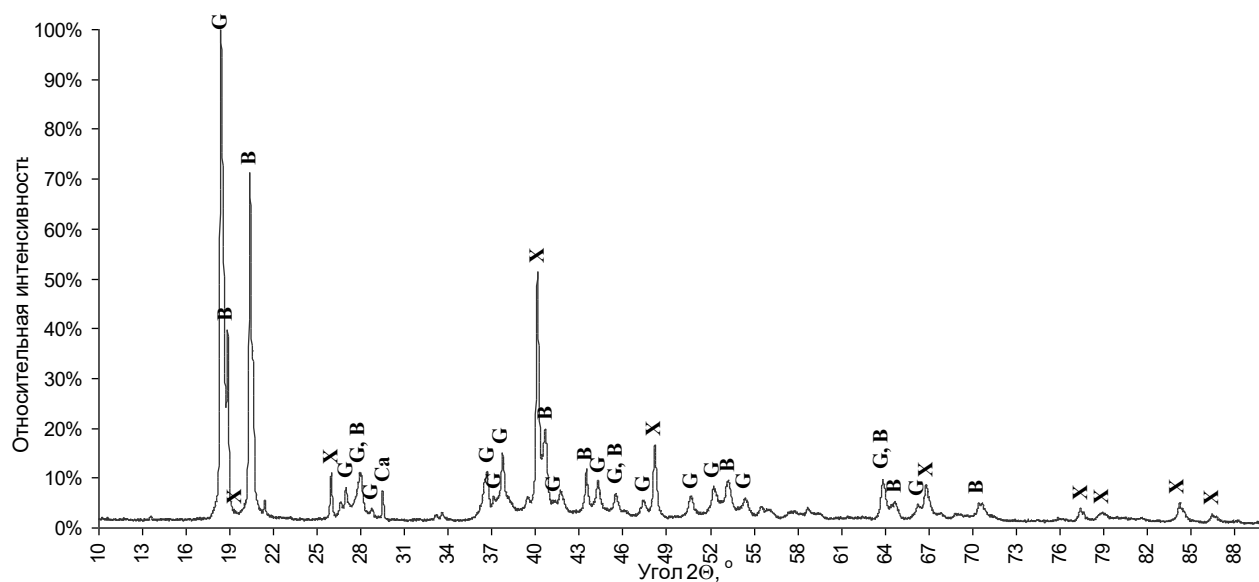


Рисунок 3.23- Дифрактограмма порошка (а) после химического диспергирования Al-V исх

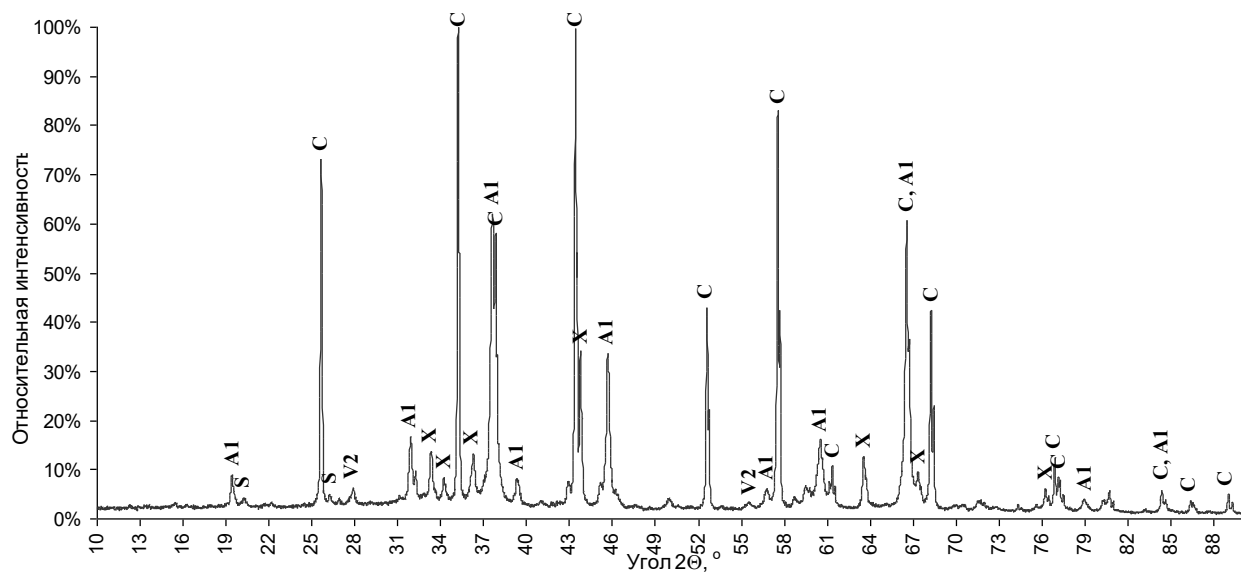


Рисунок 3.24 – Дифрактограмма порошка после термообработки при 1350°C на основе сплава образца Al-V(б)

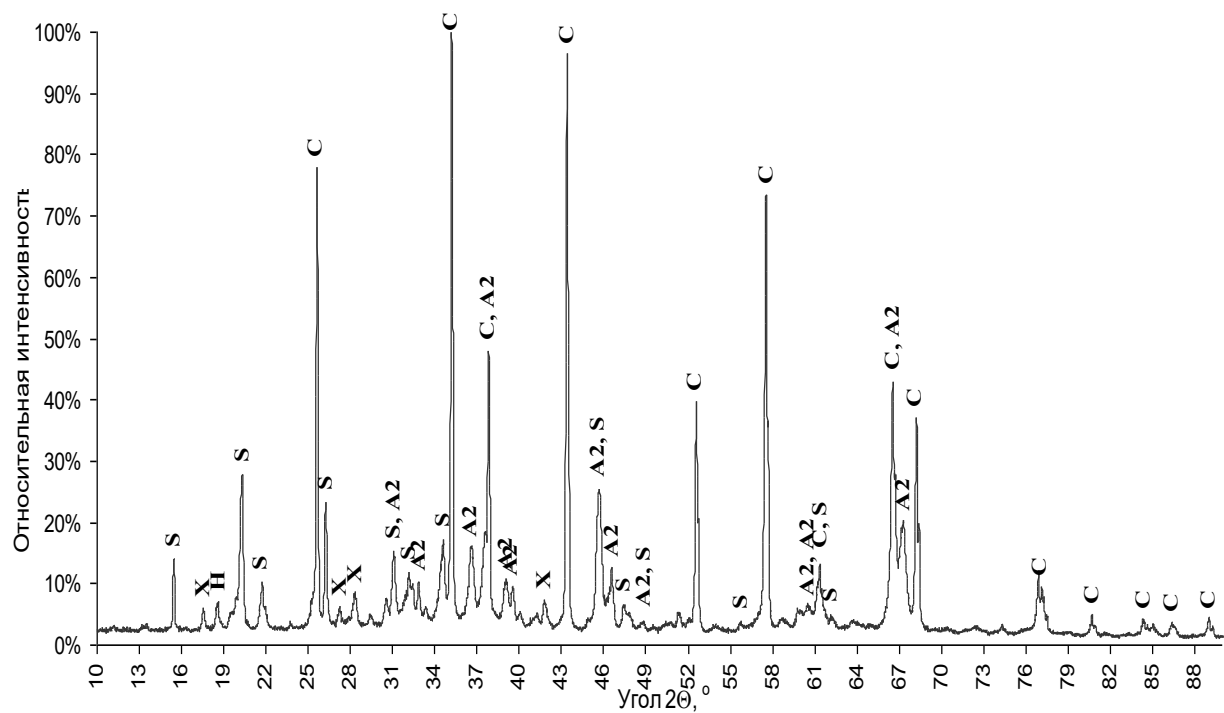


Рисунок 3.25 – Дифрактограмма порошка после термообработки при 1350°C на основе сплава образца Al-V(в)

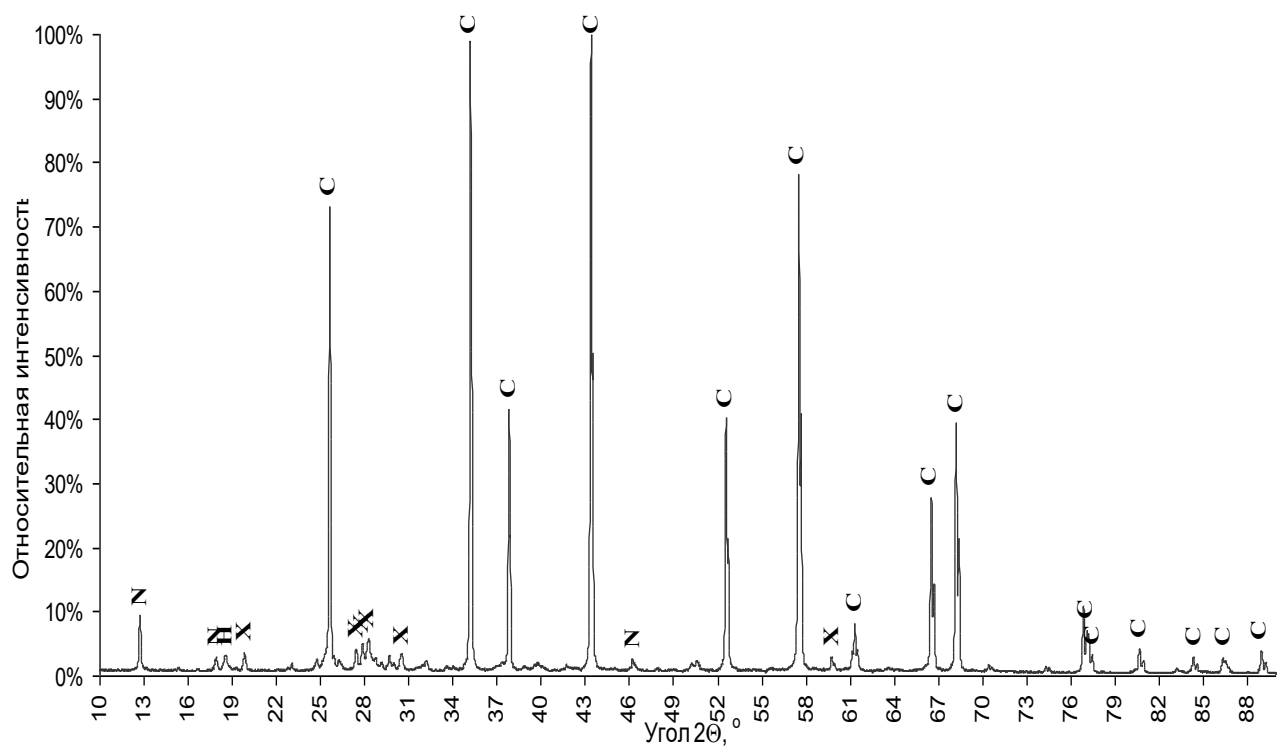


Рисунок 3.26 – Дифрактограмма порошка после термообработки при 1350°C на основе сплава образца Al-V(Г)



Таблица 3.13 – Фазовый состав порошков Al-V, масс. %

Фаза	Формула	Al-10V (а)	Al-10V (б)	Al-10V (в)	Al-10V (г)
Unknown	-	12%	11%	16%	5%
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	54%			
Байерит	Al(OH) <sub>3</sub>	33%			
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	1%			
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		59%	50%	90%
Оксид алюминия	Al <sub>2.144</sub> O <sub>3.2</sub>		27%		
Оксид алюминия	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			19%	
Щербинаит (орторомбический оксид ванадия (V))	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		2%	11%	
Ванадат натрия	Na <sub>0.6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>29</sub>				2%
Оксид ванадия (IV)	VO <sub>2</sub>		2%		
Хаггит (моноклинный оксид ванадия (V))	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			4%	3%

Таблица 3.14 – Размеры ОКР кристаллических фаз Al-V, нм

Фаза	Формула	Al-10V (а)	Al-10V (б)	Al-10V (в)	Al-10V (г)
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	41			
Байерит	Al(OH) <sub>3</sub>	43			
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	181			
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		156	107	187
Оксид алюминия	Al <sub>2.144</sub> O <sub>3.2</sub>		31		
Оксид алюминия	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			50*	
Щербинаит (орторомбический оксид ванадия (V))	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		50*	36	
Ванадат натрия	Na <sub>0.6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>29</sub>				136
Оксид ванадия (IV)	VO <sub>2</sub>		50*		
Хаггит (моноклинный оксид ванадия (V))	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			13	30*

Термическая обработка порошкового образца Al-10V (б) выявляет, что

до 60% составляет корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 27% представляет собой уникальный оксид алюминия ( $\text{Al}_{2.144}\text{O}_{3.2}$ ), что находит отражение в химических трансформациях материалов. При этом в состав включаются различные формы оксида ванадия, в том числе щербинаит (орторомбический оксид ванадия (V)) и 2% оксида ванадия (IV), причем размеры кристаллитов для обеих фаз не превышают 50 нанометров, что свидетельствует о кристаллизации аморфных веществ в ходе тепловой обработки.

В отличие от неё, порошковая проба Al-10V (б) содержит меньше корунда на 10%, показывая также наличие оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и значительное присутствие (11%) щербинаита. Интересно, что в этой пробе обнаружена фаза, не определяемая рентгеноструктурным анализом, но имеющая кристаллическую структуру, составляющая 16% от массы. Данная фаза присутствует во всех порошковых пробах.

Порошковая проба Al-10V (г) практически состоит из корунда 90% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ванадата натрия 2% ( $\text{Na}_{0.6}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  оксида ванадия имеющий моноклинную структуру.

Все порошковые пробы состоят из корунда и определенного количества оксида ванадия, в них также присутствует кристаллическая фаза, не имеющаяся в картотеке базы данных.

Привлекает внимание отсутствие ванадия после химического диспергирования алюминий-ванадиевого сплава, это свидетельствует о том, что порошки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  имеют значительную долю аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  содержащего атомы ванадия. Кроме этого, гиббсит и байерит имеют кристаллическую решетку, значительно меньшего периода, соответствующую  $\text{V}_2\text{O}_5$  заданной концентрации. Подобный эффект отмечается на порошке Al-10V (в) и связывается с растворением ванадия как легирующего элемента в алюминиевом сплаве.

Нанопорошки, полученные методом химического диспергирования, характеризуются в основном сферическими формами частиц и

распределением их размеров с положительным смещением в сторону микронных размерностей, при этом частицы выделяются своей сферической конфигурацией и относительно гладкой поверхностью (рис. 2.25, 2.26). Рентгеновский спектральный анализ указывает на отсутствие атомов ванадия в отдельных участках, что можно интерпретировать как неучастие ванадия в реакции с щелочью, в результате чего ванадий остаётся в металлическом состоянии и покрывается слоем гидроксида алюминия, который препятствует дальнейшему контакту с щелочью.

Согласно известным данным, метастабильная тетрагональная фаза оксида ванадия, после термообработки при 1350°C и содержащая 1-3% H<sub>2</sub>O, сохраняет стабильность в диапазоне температур 500-800°C и демонстрирует достаточную стабильность при хранении при комнатной температуре; при нагревании этой фазы до 1100°C наблюдается увеличение размера частиц, и превращение из тетрагональной в моноклинную фазу происходит при критическом размере частиц более 40 нм (рис. 2.29-2.31).

Порошки, синтезированные с применением NaOH в роли осадителя, содержат кристаллическую фазу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая при нагревании до 700°C проявляется в кубической форме, а при температурах выше 700°C трансформируется в моноклинную форму гиббсита. Кристаллизационный процесс образца V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> инициируется при температурах выше 500°C, сопровождаясь переходом из тетрагональной в моноклинную фазу хаггита.

Необычное превращение порошка из аморфного в кристаллическое состояние, зафиксированное при кристаллизации аморфного предшественника в кубической структуре до достижения 700°C, вероятно, обусловлено интеграцией в кристаллическую решетку оксида ванадия ионов натрия в качестве примесей, которые в свою очередь известно, что способствуют стабилизации кубических твердых растворов на базе ванадата натрия.

Электронно-микроскопическое исследование порошков после их термической обработки при 1350°C выявило присутствие частиц в форме игл, длина которых варьируется от менее 0,1 мкм до 8 мкм, а также фиксируются агрегаты, формирующие структуры, напоминающие «ежиков», разнообразных размеров с удельной поверхностью порошка составляющей 32 м<sup>2</sup>/г.

Порошок состоит из легко разделяемых агломератов, сформированных из игловидных частиц с длиной в диапазоне от 50 до 250 нм и толщиной от 5 до 15 нм, что, согласно результатам исследований с помощью электронного микроскопа, свидетельствует о сложном многоуровневом процессе агломерации этих частиц.

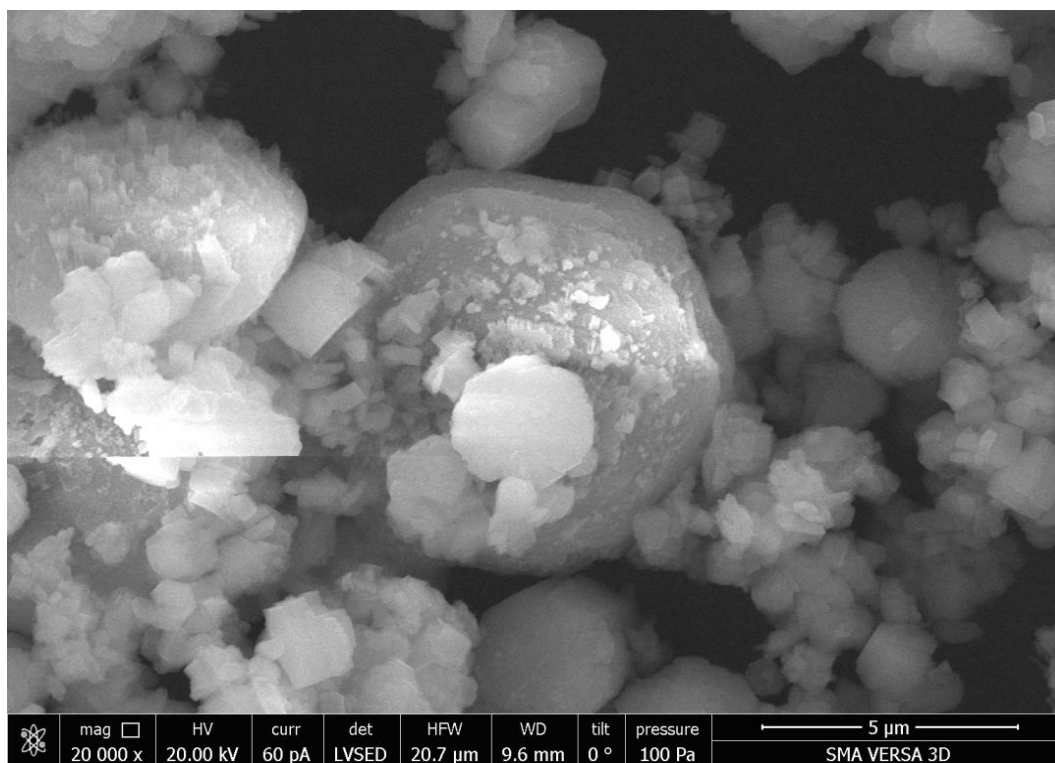


Рисунок 3.27 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-V (длина линии–метки 5 мкм)

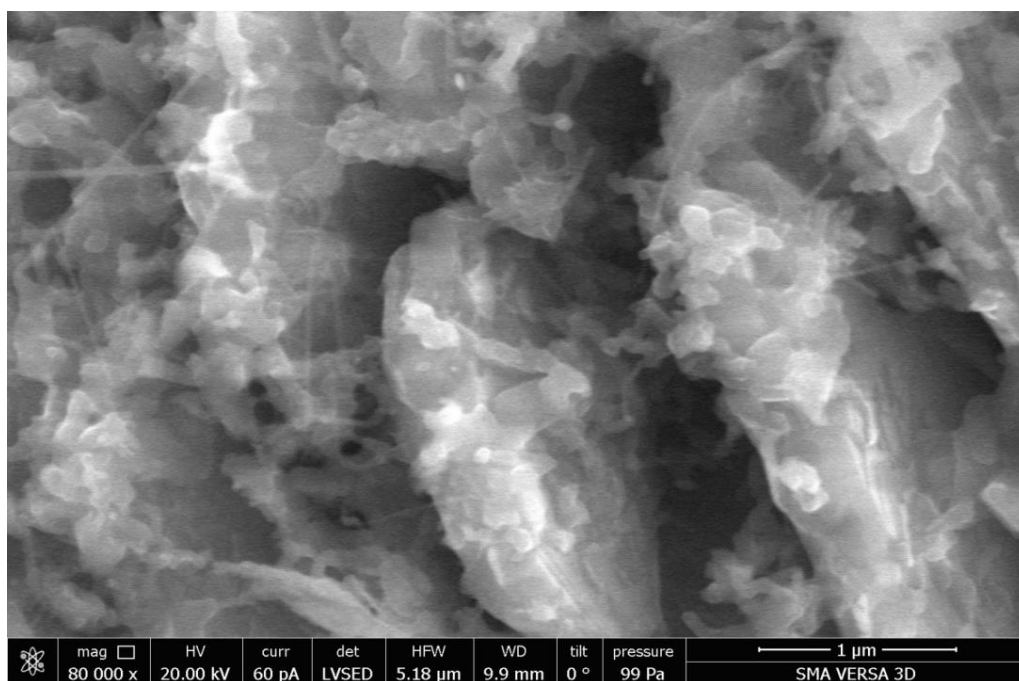


Рисунок 3.28 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-V (длина линии–метки 1 мкм)

Электронно-микроскопические снимки отчетливо показывают дезинтеграцию агломератов с ламельной структурой исходного оксида алюминия, при этом в процессе химического диспергирования алюминиевого сплава сохраняются размер и контуры частиц, однако никакие свойства начального материала не переносятся. Последовательное образование слоя осадка оксида ванадия сопровождается замещением гидроксида алюминия, что приводит к возникновению микронапряжений в кристаллическом устройстве, вызывая образование микротрещин и становление поликристаллической фазы в продукте реакции. Проникновение водного раствора метасиликата натрия в микротрещины, хоть и не ведёт к расщеплению, способствует облегчению деструкции кристаллов исходного вещества, что приводит к дезинтеграции первичной фазы на отдельные элементы реакционных продуктов.

На электронных снимках демонстрируются порошки, созданные методом химического диспергирования сплава алюминия и ванадия,

подвергшиеся термической обработке на воздухе при температуре 1350°C, где ясно видимо превращение порошка оксида после термической обработки в дисперсный, слабо агломерированный оксид с диаметром частиц в пределах 100-200 нм.

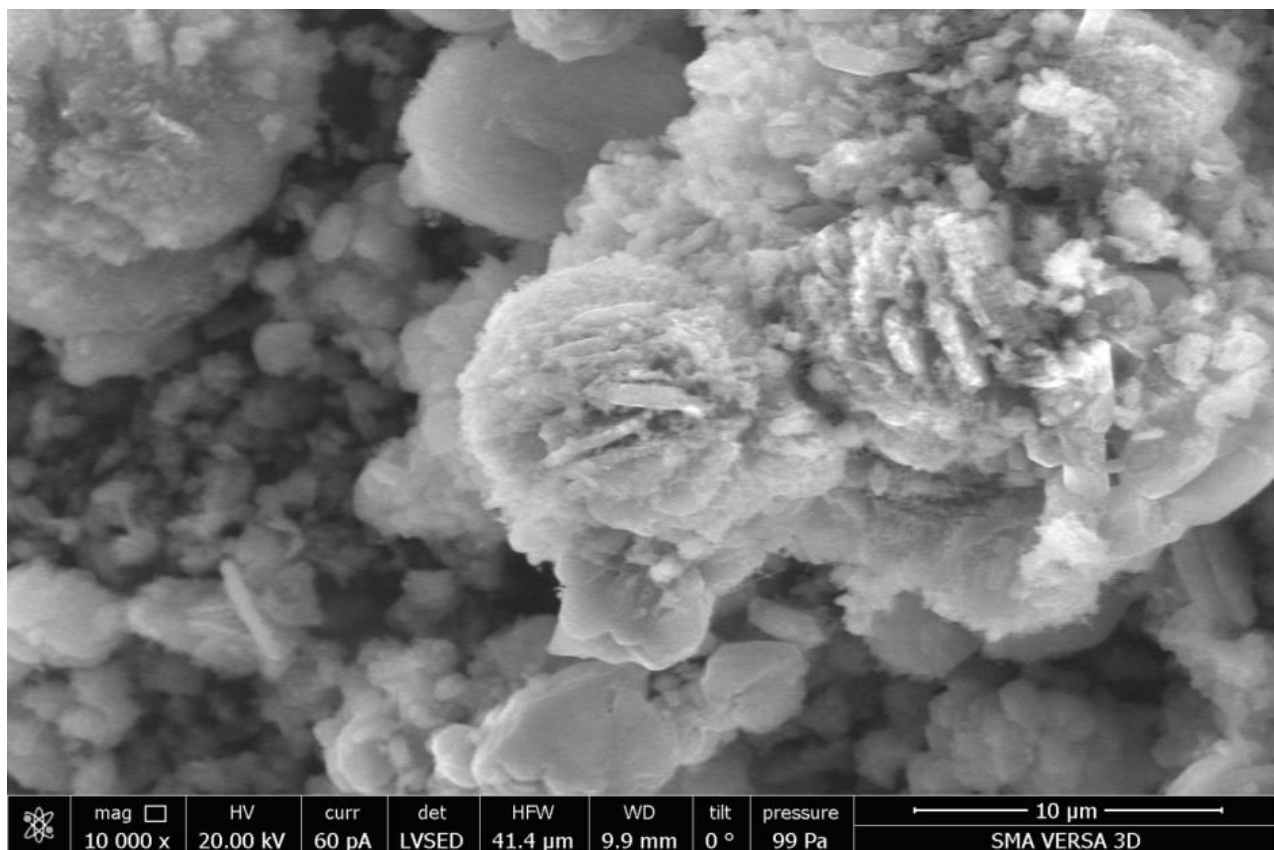


Рисунок 3.29 – Вид частиц порошка после химического диспергирования и термической обработка на 1350С сплава Al-V (длина линии–метки 10 мкм)

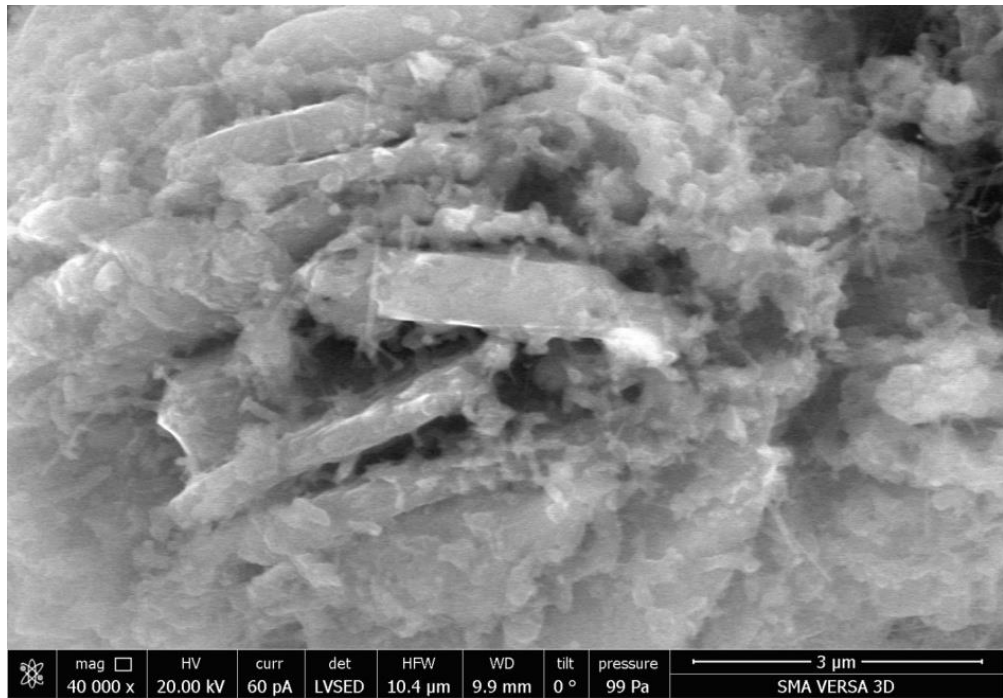


Рисунок 3.30 – Вид частиц порошка после химического диспергирования и термической обработка на 1350С сплава Al-V (длина линии–метки 3 мкм)

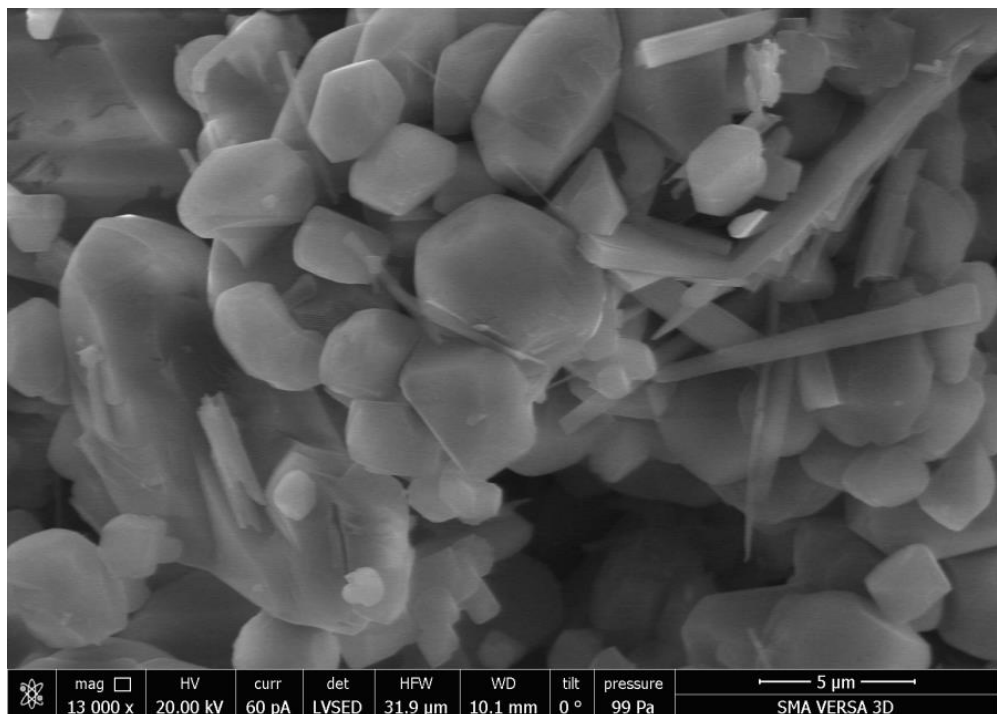


Рисунок 3.31 – Вид частиц порошка после химического диспергирования и термической обработка на 1350С сплава Al-V (длина линии–метки 5 мкм)

### 3.5. Получение и изучение свойств порошка Al-Zr, полученного химическим диспергированием

Порошок оксида алюминия с добавлением циркония был получен из алюминиевого сплава Al-Zr с массовой долей циркония в 10%. Гидроксид алюминия синтезировали путём химического диспергирования соответствующего сплава в четырёхпроцентном молярном растворе NaOH.

После чего полученный осадок подвергался промывке методом декантации, за которым следовали процедуры сушки и термической обработки порошка.

Принципы химического диспергирования сплава укоренены в фундаментальных положениях неорганической химии, при этом сам процесс включает окисление алюминиевого сплава в щелочной среде, в результате чего на его поверхности формируется оксидный слой, препятствующий дальнейшему контакту алюминия с водой [150]. Для разрушения данной пленки готовят щелочной раствор NaOH + H<sub>2</sub>O. В дальнейшем взаимодействии алюминиевого сплава с водой идет по реакции:



Исходя из проведенных химических реакций, получается ряд продуктов, охватывающих сочетание гидроксида алюминия и метасиликата натрия в осадочной форме, твердый раствор, где цирконий интегрируется в структуру алюминий-интерметаллида, раствор алюмината и водород в газовой фазе, при этом состав осадка уточнен при помощи рентгенофазового исследования.

Полученный серого цвета осадок (рис. 3.32.) подвергали очистке через многочисленные декантации (см. таблицу 3.15 и рисунок 3.34), последовательно сушили при температуре 60 °С и подвергали термической



обработке на воздухе при температуре 1350 °С, что привело к формированию преобладающей фазы алюминоксида:



После охлаждения полученный продукт представлял собой порошок белого цвета (рис. 3.33).

Осадок, сформированный в результате описанных реакций и представляющий собой суспензию в щелочной среде, требует удаления щелочных составляющих через серию декантаций, для чего суспензию переносят в пластмассовый резервуар, куда впоследствии вводят значительный объем воды — между 12 и 15 литрами на каждые 300-500 г сухого осадка — далее осуществляется тщательное смешивание и оставление осадка для осаждения на промежуток времени от 40 до 60 минут. По окончании указанного периода аккуратно отводят верхний слой субстанции в сточные системы, при этом консервируя осадок на дне емкости, повторяя данный процесс многократно до того момента, когда уровень pH среды опускается до минимума, что регистрируют с применением pH-метра путем погружения его электродов в смесь после каждой процедуры отведения жидкости, указывая на то, что после определенного числа процедур декантирования - для данного исследования после шестой - наблюдается коагуляция смеси, последующее быстрое оседание которой происходит на дне емкости.



Рисунок 3.32 – Вид порошка после химического диспергирования сплава Al-Zr.

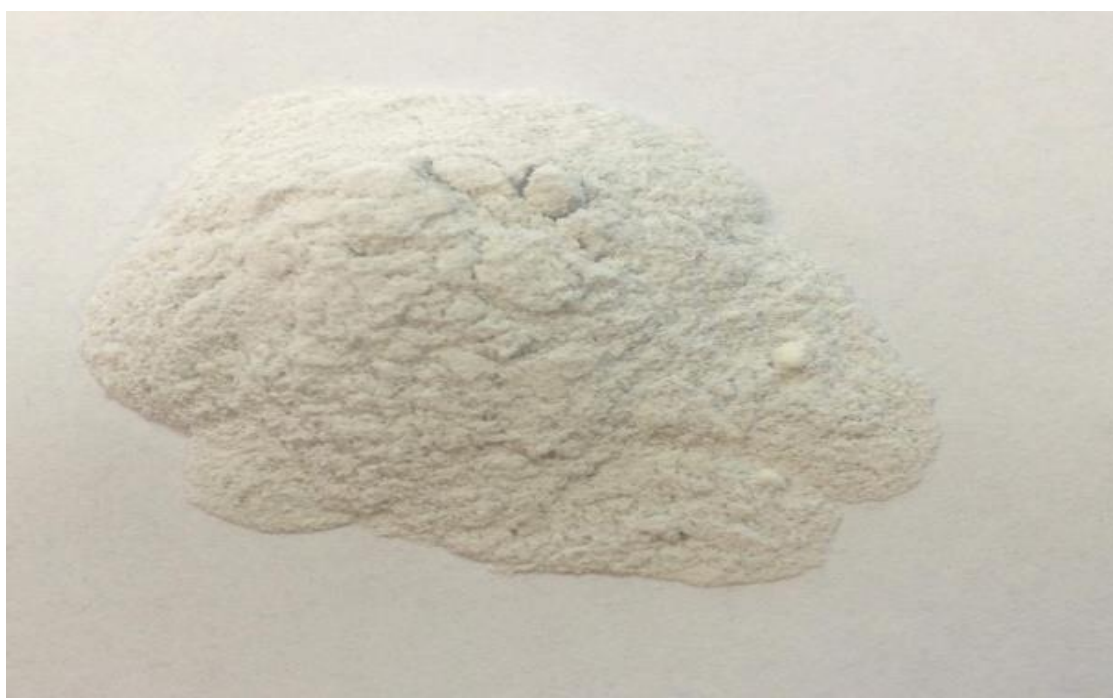


Рисунок 3.33 – Вид порошка после химического диспергирования Al-Zr и термообработки при 1350°C с выдержкой 1 час.

Таблица 3.15 – Значения показателя рН среды для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Zr (10%масс.).

Показатель рН среды после n-кратной отмывки осадка путем декантации; n = 0...18																			
n	0*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18*
рН	12,7	12,7	12,43	12,34	11,84	11,14	11,02	11,75	10,48	10,19	9,81	9,58	9,28	8,99	8,51	8,37	8,32	8,32	8,32

\* — значение рН при n = 0 относится к исходному осадку до его отмывки;

\*\* — после проведения шести циклов декантации, когда уровень рН достигал среднего показателя 11,02 осуществляли извлечение части накопившегося осадка для создания образцов, при этом на шестом этапе было замечено сгущение осадка;

\*\*\* — значение рН = 8,32 соответствует максимальной степени отмывки осадка.

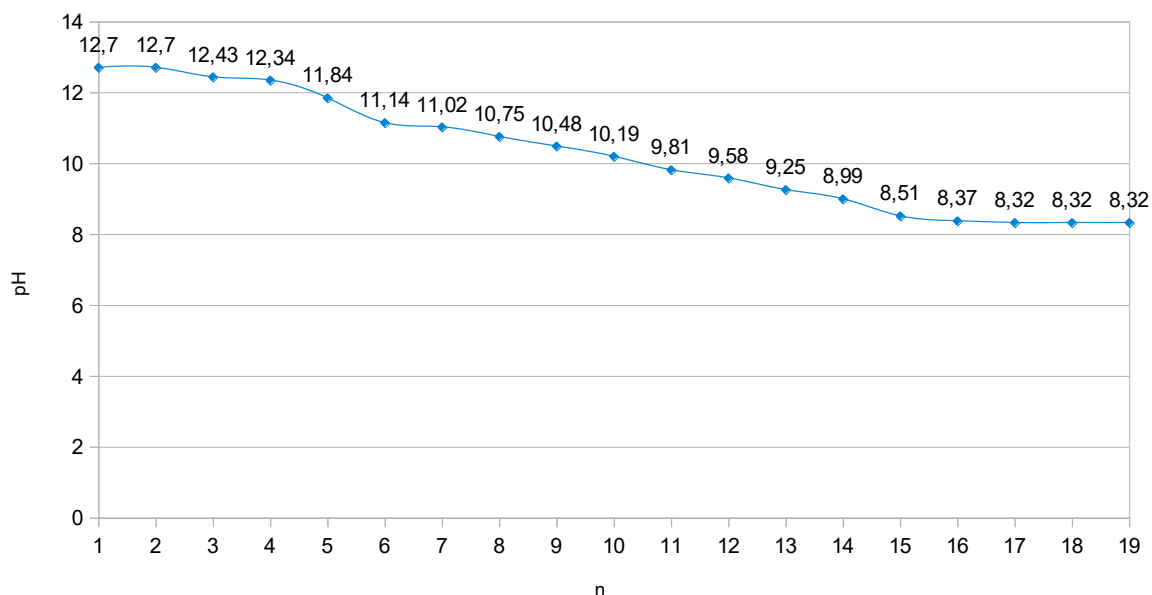


Рисунок 3.34 - Значение показателя рН для осадка – продукта химического диспергирования сплава Al-Zr.

Осадок, очищенный методом декантации, что демонстрируется на рисунке 3.33, и высушенный при температуре 60 °С, отличающийся мелкозернистой структурой, без труда превращается в сыпучий порошок благодаря тщательному измельчению пестиком в ступке, при этом получаемый продукт обладает чисто белым оттенком.

Определение фракционного состава производили на просеивающей машине AS 200 basic. Результаты представлены в таблице 3.16 и рисунке 3.35.

Таблица 3.16 – Фракционный состав порошка из сплава Al-Zr

№ сита	Сито, мм	Проба 1		Проба 2		Проба 3		Среднее	
		г	%	г	%	г	%	г	%
1	0,100	0,02	0,05	0,03	0,07	0,03	0,07	0,02	0,06
2	0,080	0,13	0,31	0,16	0,38	0,13	0,31	0,14	0,33
3	0,050	3,00	7,18	3,33	7,97	3,44	8,23	3,25	7,79
4	0,040	9,52	22,782	13,35	31,94	11,49	27,49	11,45	27,40
5	поддон	29,09	69,60	24,78	59,29	26,3	62,93	26,72	63,94

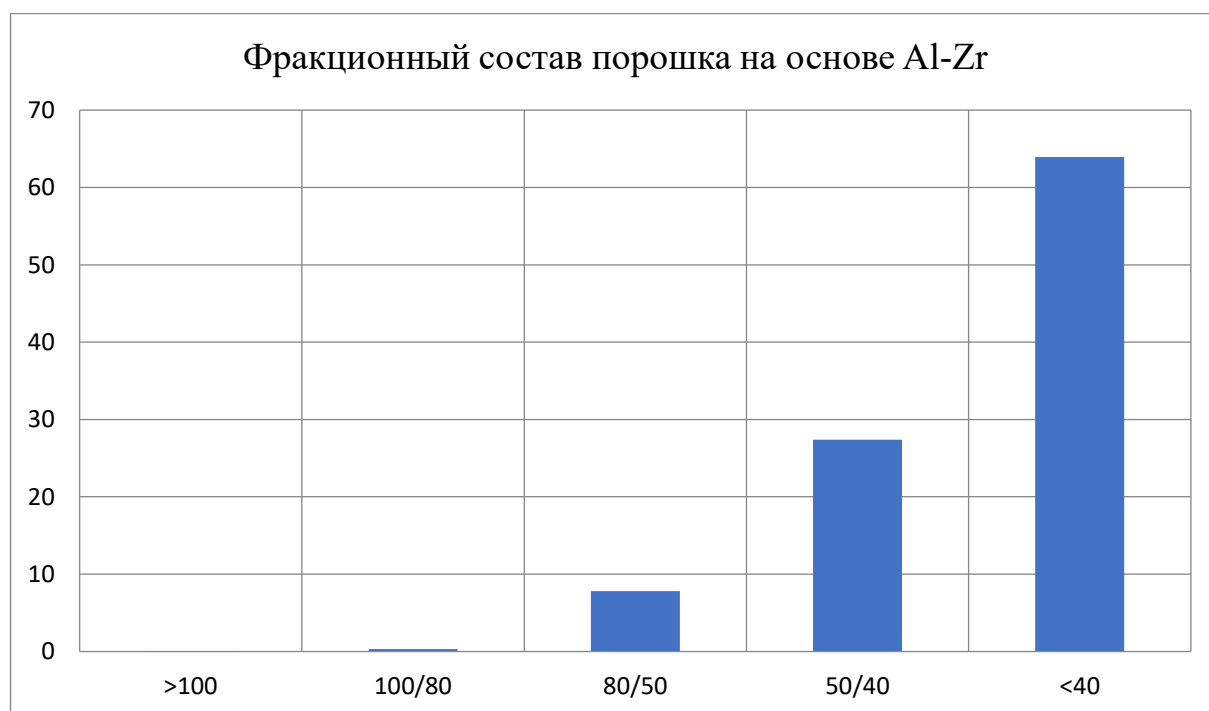


Рисунок 3.35 – Распределение массовой доли частиц порошка по фракциям

Результаты фракционного состава порошка Al-Zr приведенные выше демонстрируют хорошую истираемость.

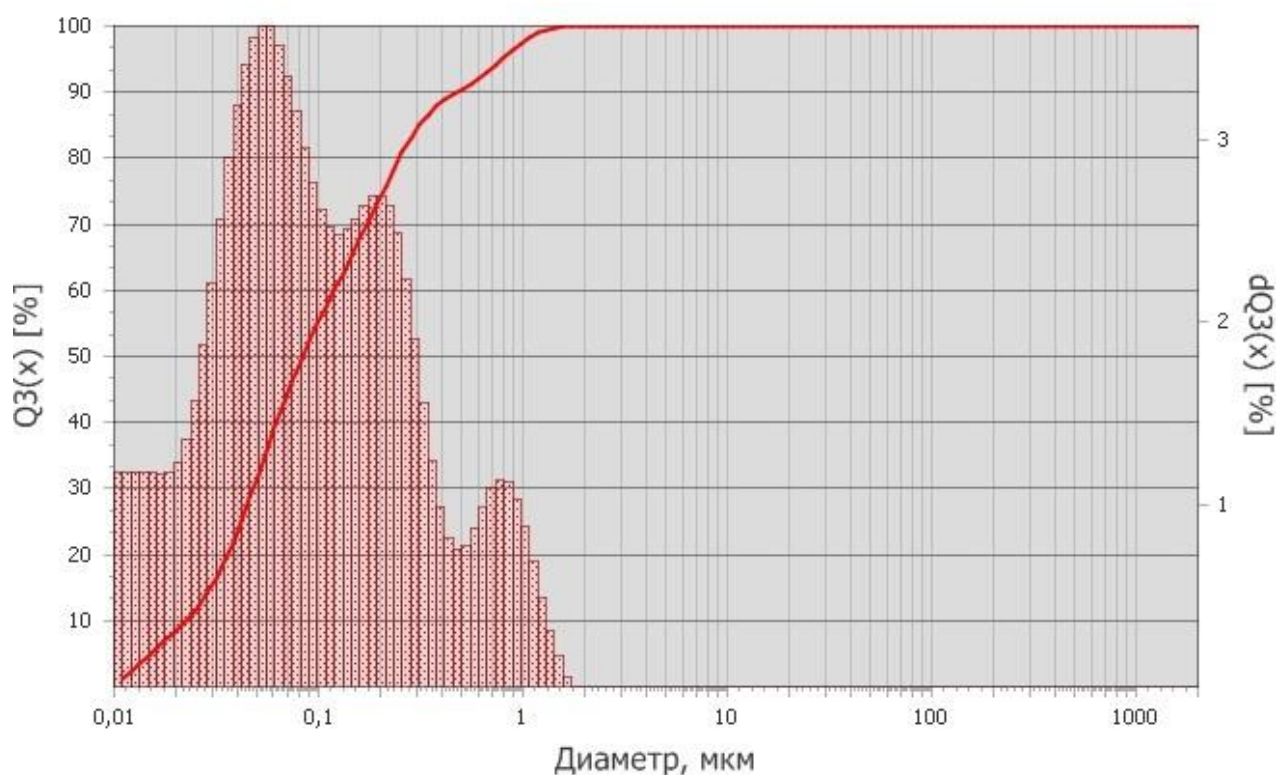


Рисунок 3.36 - Распределение по размерам частиц порошка оксида алюминия (Al-Zr) после измельчения.

$Q3(x)$  – общее массовое содержание частиц (интегральное), %;  $dQ3(x)$  – содержание частиц по размерам (гистограмма), %

Гранулометрический состав частиц порошка оксида алюминия, полученного после химического диспергирования, измельчения и сушки, представлен на рисунке 3.17.

Таблица 3.17 - Результаты гранулометрического анализа измельченного порошка оксида алюминия

Содержание частиц, %	10	50	90
Размер частиц, мкм	<0,02	<0,08	<0,47

### 3.5.1. Изучение тонкой структуры порошка Al- Zr и РФА, полученного химическим диспергированием

Для исследования фазового состава порошка на основе Al-Zr использовалась дифракционная картина, полученная с помощью рентгеновских лучей на образце поликристаллического порошка, при этом процесс захвата дифрактограмма осуществлялся с использованием аппаратуры D2 PHASER производства компании Bruker, работающей на  $\text{Cu K}\alpha$  излучении и оснащенной Ni фильтром в сочетании с графитовым монохроматором, имеющим длину волны  $1.54178 \text{ \AA}$ , при этом условия работы рентгеновской трубки были следующими: ток 10 мА при напряжении 30 кВ, измерения проводились в диапазоне углов  $2\Theta$  от  $10$  до  $100^\circ$  с шагом в  $0.02^\circ$ , щелью  $0.6 \text{ мм}$  и временем экспозиции  $1 \text{ секунда}$  на каждой точке, при этом использовался дискриминатор по энергиям в диапазоне  $0.17\text{-}0.23 \text{ кэВ}$ , а интерпретация полученных спектров и определение фазового состава проводились с применением специализированного программного пакета для рентгеноструктурного анализа Topas на основе данных из библиотеки JCPDS-ICDD.

Данные рентгенофазового анализа, представленные в таблицах 3.18 и 3.19, а также на иллюстрациях с 3.37 по 3.39, демонстрируют, что до процесса спекания основными компонентами являются гиббсит и интерметаллид, в то время как после спекания преобладающей фазой становится корунд. Заслуживает внимания факт, что исходный порошок, обработанный химическим диспергированием, включает в себя  $7\%$  массы интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , в то время как после процесса спекания объем оксидов циркония возрастает в два раза по отношению к первоначальному составу порошка.

В образце порошка Al-10Zr гиббсит занимает  $89\%$  массы ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ), совмещаясь с интерметаллидом, при этом замечены размеры областей когерентного рассеяния для гиббсита и интерметаллида в  $43$  и  $68 \text{ нм}$  соответственно, в то время как в керамическом материале Al-10Zr,

формируемом из корунда, размер области когерентного рассеяния достигает 82 нм, где в составе выявлены два вида оксидов циркония: бадделит, занимающий 12% массы, и диоксид циркония с тетрагональной кристаллической структурой на уровне 3% массы, при этом присутствие метасиликата натрия свидетельствует о неполной очистке от NaOH.

В результате химического распределения сплава Al-10Zr, последующая обработка порошка происходила путем спекания в стандартной печной атмосфере при 1550 °С на протяжении одного часа, причем исследования выявили, что при повышении температуры смеси порошка  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{Al}_3\text{Zr} + \text{NaZrO}_5$  до 900 °С отмечается заметное увеличение в объеме элементарной ячейки метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония, но при достижении температур выше этой отметки происходит существенное уменьшение объема ячейки вследствие перехода в устойчивую на этих температурах тетрагональную структуру, которая остается неизменной до понижения температуры до 600 °С, после чего спонтанно преобразуется в моноклинную структуру, известную как бадделеит, с дальнейшим уменьшением температуры.

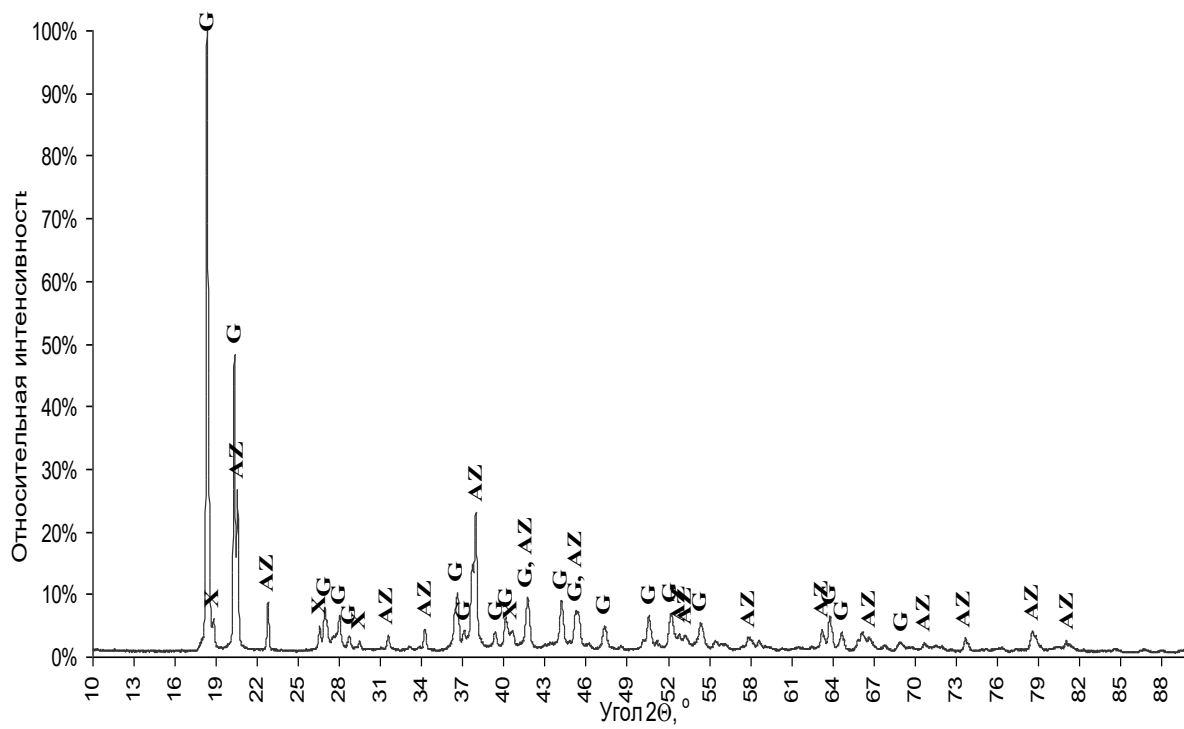


Рисунок 3.37 – Дифрактограмма порошка после химического диспергирования Al-10Zr

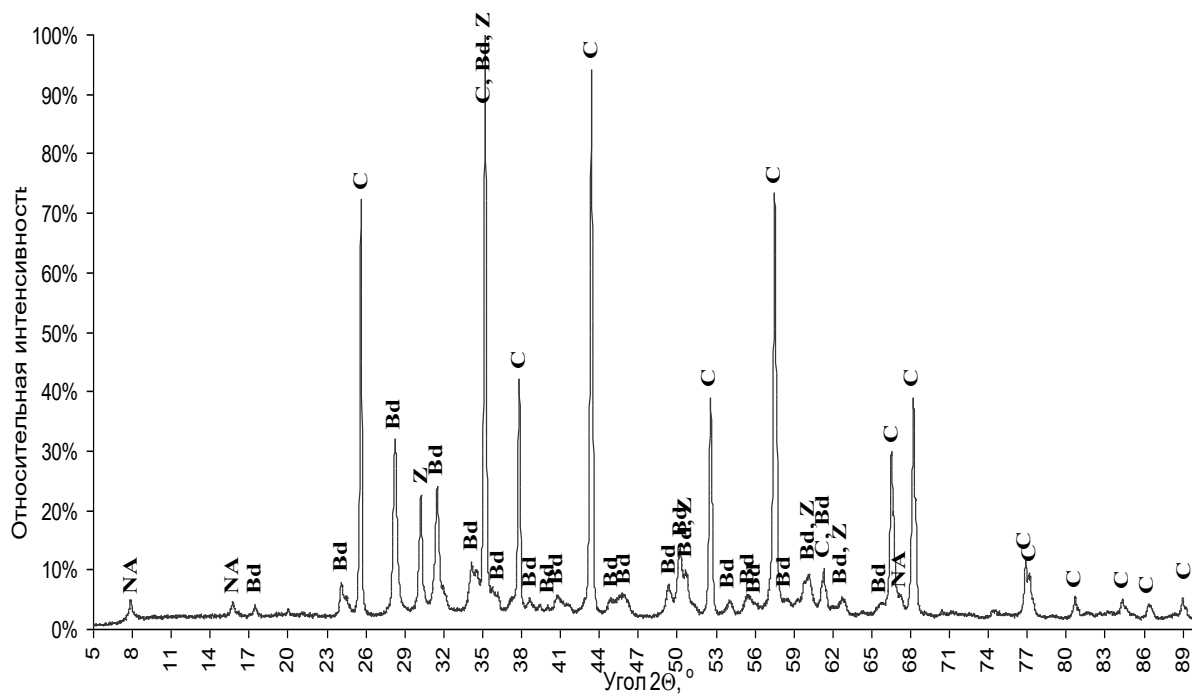


Рисунок 3.38 – Дифрактограмма порошка Al-10Zr после термической обработки 1350°C



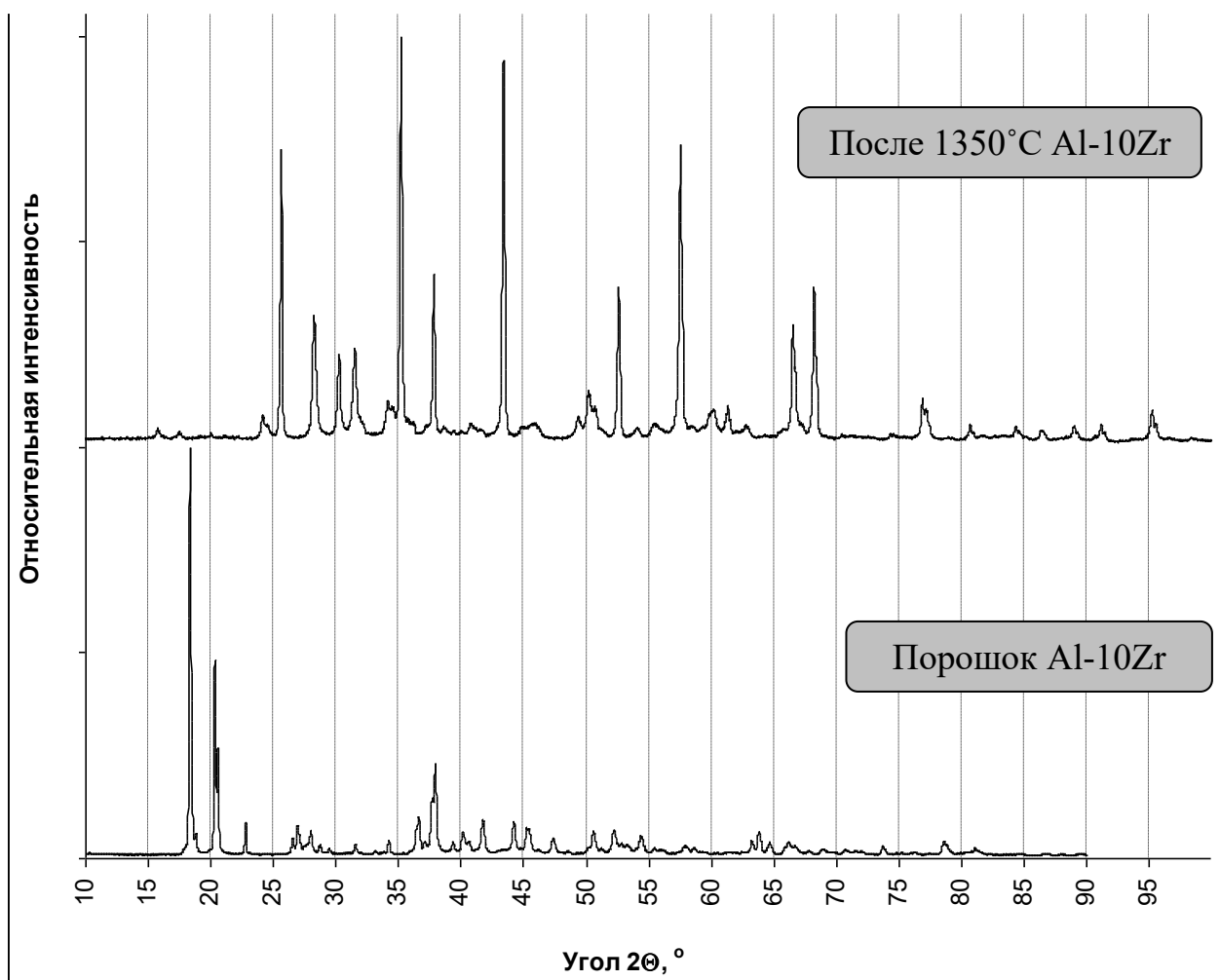


Рисунок 3.39 – Дифрактограммы порошка после химического диспергирования Al-10Zr и термической обработки 1350°C

Таблица 3.18 - Фазовый состав порошка и керамики Al-Zr, масс. %.

Фаза	Формула	Порошок Al-10Zr	Порошок T=1350°C Al-10Zr
Unknown	-	3%	
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	89%	
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		83%
-	Al <sub>3</sub> Zr	7%	
Бадделит	ZrO <sub>2</sub>		12%
Диоксид циркония (тетрагональный)	ZrO <sub>2</sub>		3%
Оксид натрия-алюминия	NaAl <sub>11</sub> O <sub>37</sub>		3%

Таблица 3.19 - Размеры ОКР кристаллических фаз порошка и керамики,

нм

Фаза	Формула	Порошок Al-10Zr	Порошок T=1350°C Al-10Zr
Гиббсит	$Al(OH)_3$	74	
Корунд	$Al_2O_3$		82
-	$Al_3Zr$	68	
Бадделит	$ZrO_2$		32
Диоксид циркония (тетрагональный)	$ZrO_2$		33
Оксид натрия-алюминия	$NaAl_{11}O_{37}$		30*

После анализа состава порошка из алюминия и оксида с добавкой циркония, полученного через химическое расщепление сплава алюминия и циркония, выявлено наличие твердого раствора  $Al_3Zr$  в количестве 7% массы, демонстрируемого в таблице 3.18 и отличающегося выраженной дендритной структурой (рис. 3.43), что позволяет сделать вывод о его эвтектической природе. Наличие такой эвтектики в системе алюминий-оксид – интерметаллид согласуется с результатами исследования керамических материалов, подтверждаясь образованием эвтектики с оксидами циркония после спекания, что находит отражение в данных рентгенофазового анализа, зафиксированных в таблице 3.18 и свидетельствующих о кристаллизации корунда, приводящей к появлению капель жидкой фазы на поверхности порошка.

После термической обработки начинают зарождаться капли жидкой фазы и не происходит полного обволакивания оксида алюминия (рис. 3.10). Это позволяет сделать предположение, что данная система перестает быть квазибинарной вследствие разложения при первом нагреве интерметаллида, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (таблицы 3.9, 3.10).

Анализ рентгенограмм (см. рис. 3.8) порошков алюминия и циркония не позволяет с уверенностью утверждать о наличии рентгеноаморфной фазы из-за перекрытия рефлексов, однако существует предположение о ее присутствии во всех образцах порошка в дополнение к изначальным фазам. Сдвиг пиков корунда и интерметаллида в область больших углов может свидетельствовать о создании твердых растворов циркония в алюминии, усложняя систему за пределы квазибинарного соединения до политермического сечения в сложной системе  $Al_2O_3 - Al_3Zr - ZrO_2$ , при этом минимальная температура, при которой начинает формироваться расплав в данной системе, устанавливается на отметке  $1500 \pm 15$  °С, ниже которой упомянутые фазы остаются в твердом состоянии.

Анализ микроскопической структуры представленных в иллюстрациях 3.40 – 3.41 порошковых образцов выявил наличие эвтектических сегментов. Визуальный осмотр микроструктурных снимков порошков выделяет последовательное расположение структурных элементов, обращая внимание на колонновидные кристаллы, которые распределены параллельно между собой на иллюстрации 3.42, с наблюдением мелкой пористости в темных областях между кристаллами более светлого цвета.

Предварительное тепловое воздействие не приводит к разрушению интерметаллида алюминия, вероятно, благодаря его частичному обволакиванию слоем алюминиевого гидроксида, что мешает взаимодействию с щелочными соединениями. Осмотр микроструктуры порошков после термообработки показывает присутствие эвтектических зон в их составе, при этом на иллюстрации 3.43 – 3.45 видны типичные для эвтектик мелкодисперсные сферические включения и области с упорядоченным расположением шестигранников.

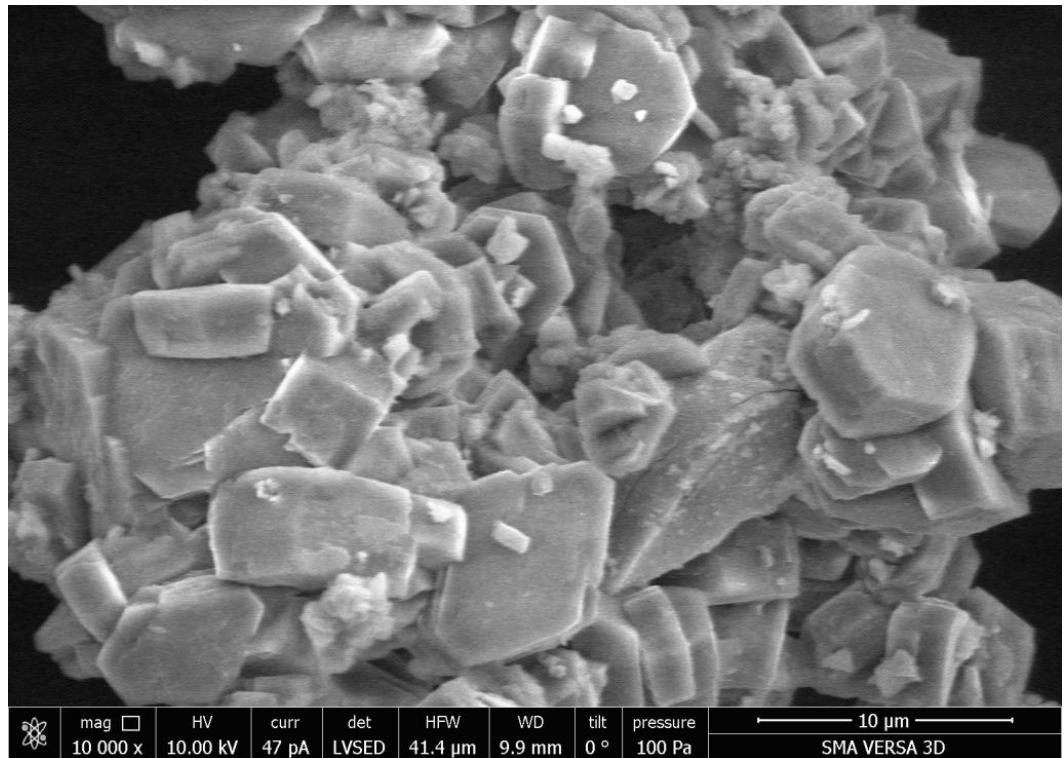


Рисунок 3.40 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Zr (длина линии–метки 10 мкм)

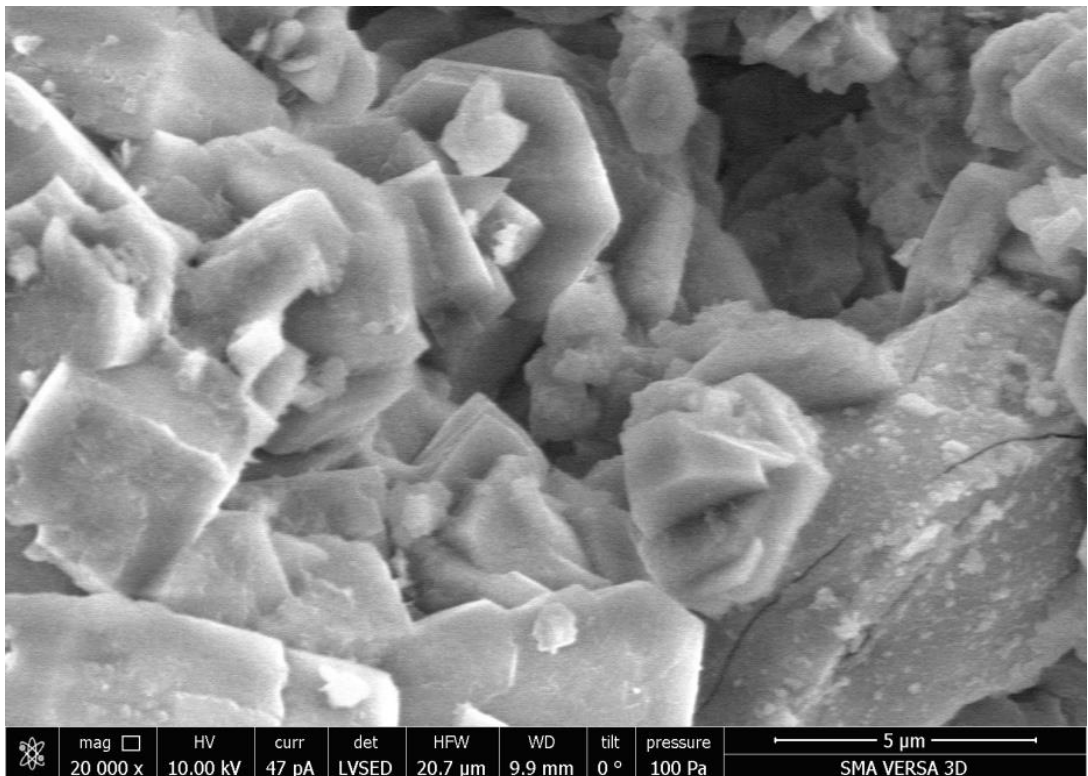


Рисунок 3.41 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Zr (длина линии–метки 5 мкм)

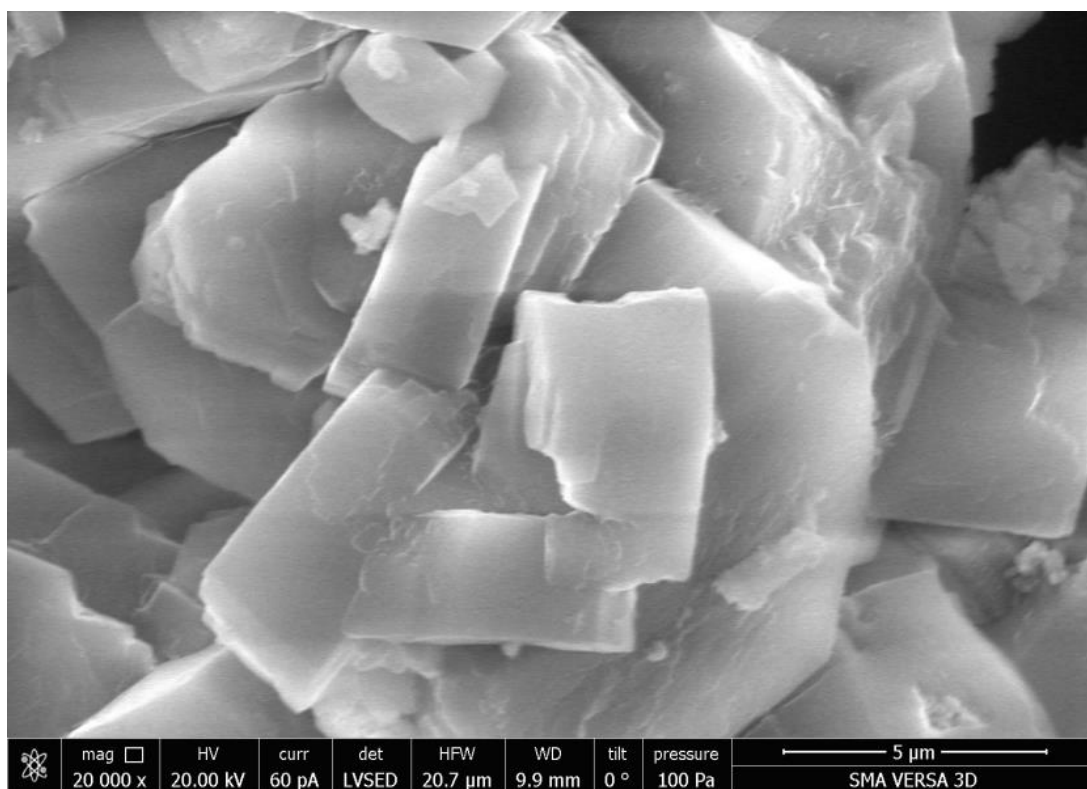


Рисунок 3.42 – Вид частиц порошка после химического диспергирования сплава Al-Zr (длина линии–метки 5 мкм)

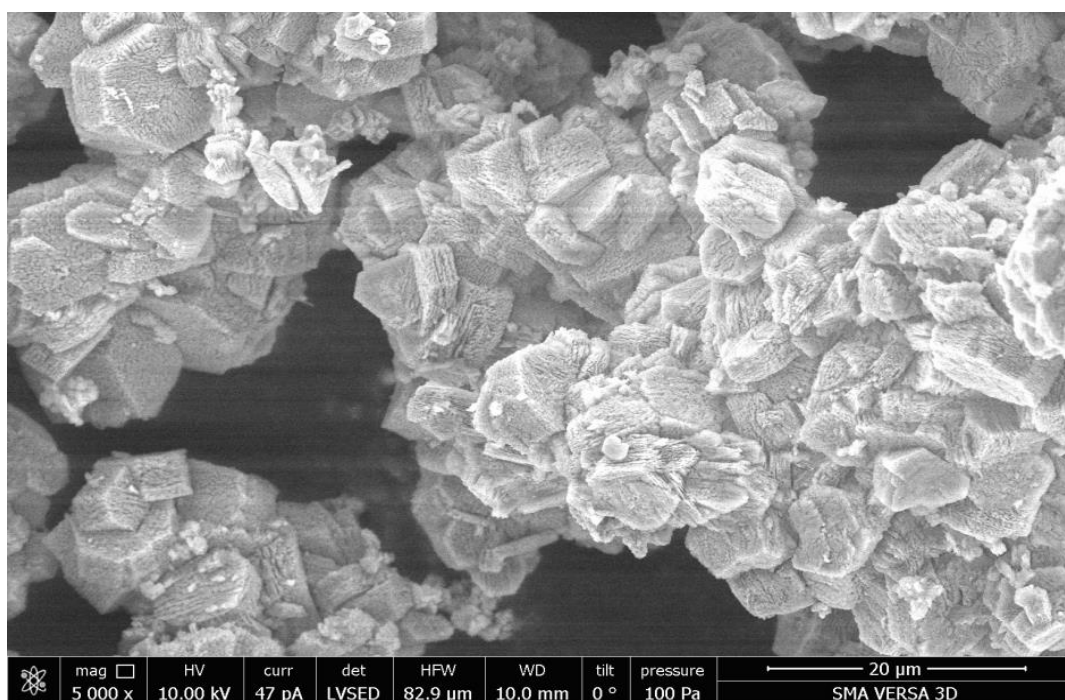


Рисунок 3.43 – Вид частиц порошка после химического диспергирования и термической обработки на 1350С сплава Al-Zr (длина линии–метки 20 мкм)

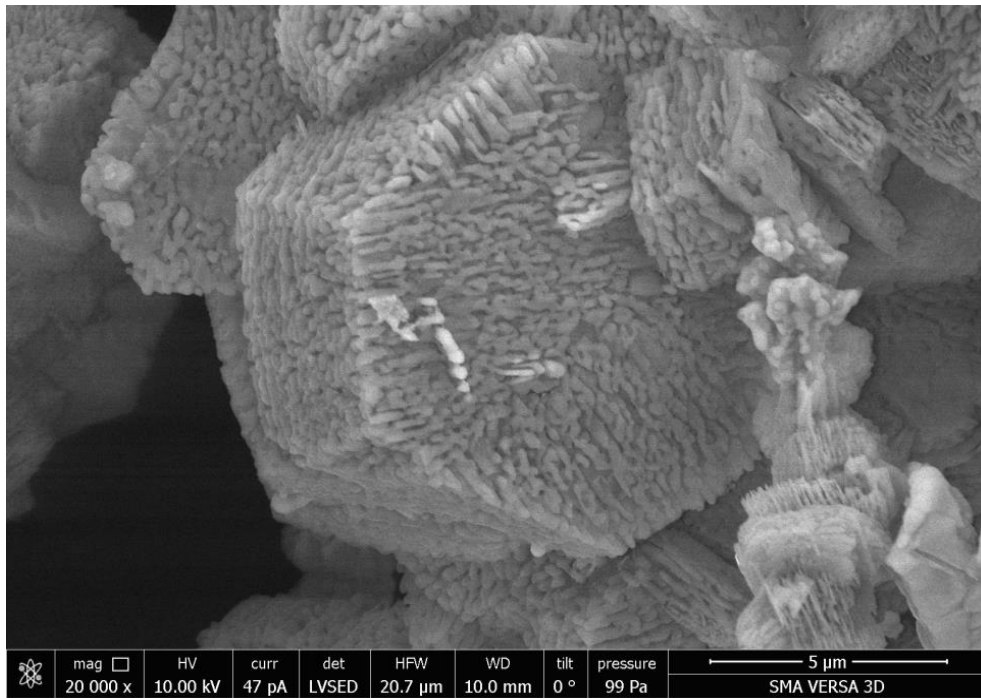


Рисунок 3.44 – Вид частиц порошка после химического диспергирования и термической обработки на 1350С сплава Al-Zr (длина линии–метки 5 мкм)

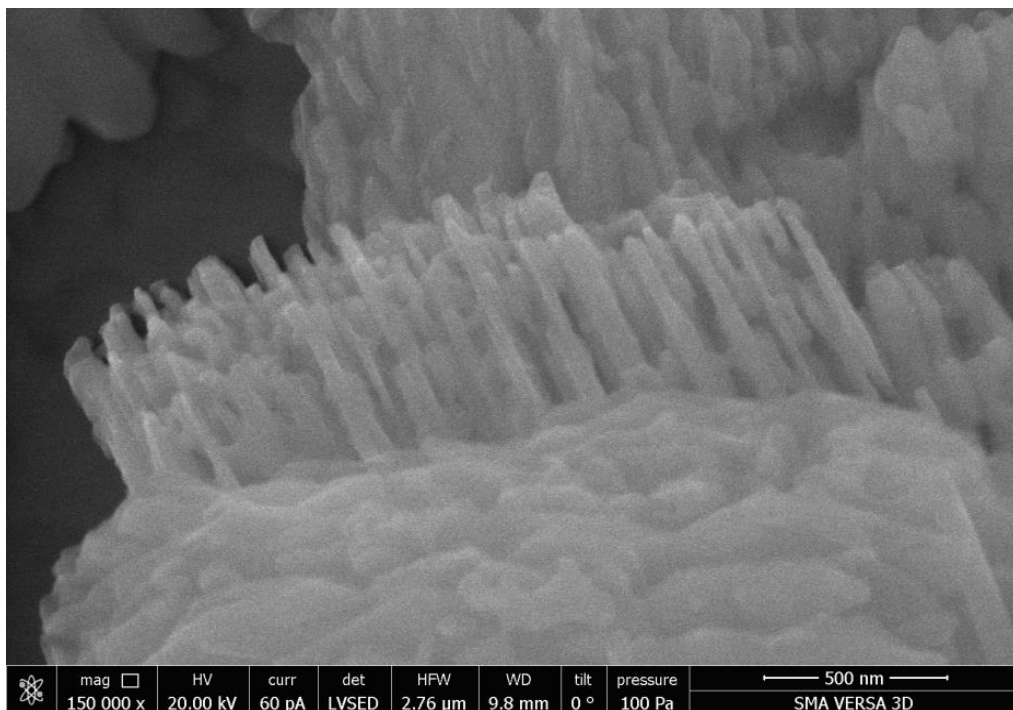
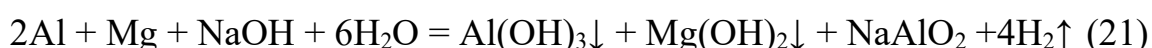


Рисунок 3.45 – Вид частиц порошка после химического диспергирования и термической обработки на 1350°С сплава Al-Zr (длина линии–метки 0,5 мкм)

### 3.6. Получение и изучение свойств порошков Al-Mg с различным содержанием магния, полученных химическим диспергированием

Процесс химического разделения сплавов Al-Mg проводили, подвергая их воздействию 20-процентного водного раствора NaOH, исходя из установленных принципов неорганической химии [151], предполагалось, что достижение диспергирования обусловлено экзотермической химической реакцией:



Завершив реакцию, в реакционную среду добавляли избыток горячей воды (90 - 100°C) при постоянном перемешивании, чтобы спровоцировать гидролиз раствора NaAlO<sub>2</sub>, что способствовало дальнейшему осаждению гидроксида алюминия, соответствующего химической реакции (22):



Диспергированию подвергали пластины Al-Mg сплава размером 3x15x30 мм. Использовали 3 сплава, отличающихся содержанием магния: 0,6; 6; 12 масс.%.

Фильтрат отделяли от материнской жидкости и подвергали серии очистки с использованием дистиллированной воды под вакуумом, используя систему из воронки Бюхнера и колбы Бунзена, при этом для каждого этапа очистки расходовали по одному литру воды.

Измерения изменений pH среды после каждой очистки проводились с использованием pH-метра, с последующим отображением результатов в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Зависимость показателя pH среды для осадка – продукта химического диспергирования Al-Mg сплава от количества стадий его промывки

Содержание Mg в сплаве, % <sub>масс.</sub>	Показатель pH среды после n-кратной отмывки осадка. n = 0...10										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,6	13,1	12,7	12,3	11,9	11,3	10,0	8,0	7,9	7,4	-	-
6,0	13,1	12,9	12,7	12,5	12,0	11,5	10,2	8,3	8,1	7,9	7,7
12,0	13,1	13,0	12,8	12,3	11,2	10,9	10,6	10,3	10,2	10,1	10,0

Методом иммерсионных препаратов анализировали следующие пробы:

- проба №1 (Al-Mg<sub>0,6%</sub> + NaOH → осадок 1 после сушки – получен путем химического диспергирования алюминиевого сплава, содержащего 0,6% масс. магния);

- проба №2 (Al-Mg<sub>6%</sub> + NaOH → осадок 2 после сушки – получен путем химического диспергирования алюминиевого сплава, содержащего 6% масс. магния);

- проба №3 (Al-Mg<sub>12%</sub> + NaOH → осадок 3 после сушки – получен путем химического диспергирования алюминиевого сплава, содержащего 12% масс. магния);

- проба №4 (осадок 1 после термообработки на воздухе при 1350 °С, 1 час);

- проба №5 (осадок 2 после термообработки на воздухе при 13500 °С, 1 час);

- проба №6 (осадок 3 после термообработки на воздухе при 1350°С, 1 час);

Таблица 3.21 содержит информацию о главных кристаллических фазах, обнаруженных в анализируемых образцах, из которой следует, что гиббсит и байерит составляют основу осадков, полученных в результате химического



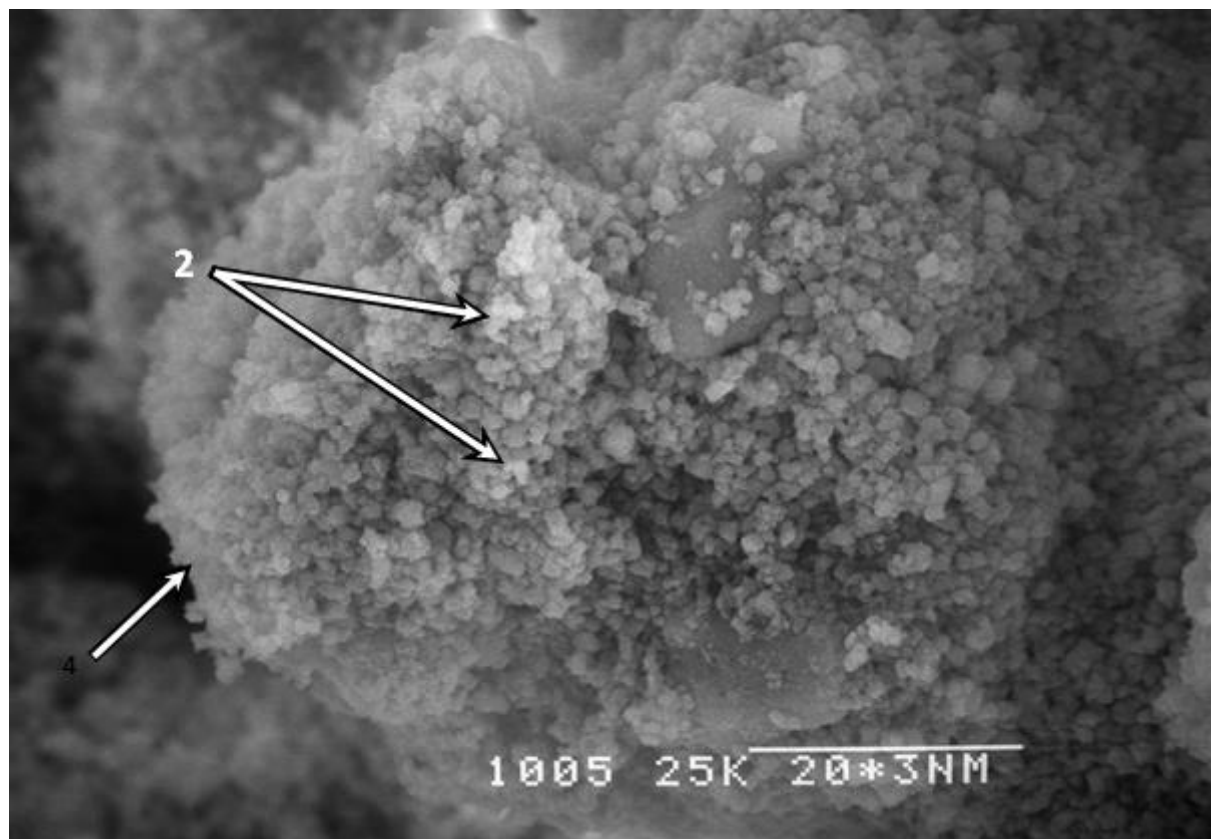
диспергирования сплавов Al-Mg. При термообработке указанных осадков на воздухе при температуре 1350 °С в течение одного часа преобладающими становятся фазы гексагонального  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и алюмомагнезиальной шпинели Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>, которые кристаллизуются в кубической кристаллической решетке.

Таблица 3.21 – Характеристика кристаллических фаз, полученных из Al-Mg сплавов в результате химико-термической обработки

№	Доминирующая фаза	Сингония	Габитус кристаллов	Показатель преломления	Размер кристаллов, мкм
1	гиббсит	моноклинная	базальные пластинки	$N_g=1,566$ $N_m=1,587$	< 1,0
2	байерит	не установлена	чешуйки	$N_p=1,583$	0,5-0,7
3	байерит	не установлена	изометричные 6-8 угольные кристаллы	$N_p=1,583$	0,4-0,5
4	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гексагональная	шестигранные призмы	$N_p=1,767$	ширина 1,5-1,7, длина 2-3
	Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	кубическая	квадраты	$N_p=1,718$	<1,0
5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гексагональная	чешуйки	$N_p=1,767$	0,5±0,1
	твердый р-р Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	кубическая	кубические кристаллы	$N_p=1,734$	<1,0
6	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гексагональная	многогранники (4-12 граней)	$N_p=1,767$	0,8-1,0
	Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	кубическая	квадраты	$N_p=1,718$	1,0-3,5

Проба 1. Главной формой Al(OH)<sub>3</sub> выступает гиббсит, формирующийся в моноклинной сингонии (см. рис. 3.46), с индексами преломления  $N_g = 1,566$  и  $N_m = 1,587$ , где кристаллы гиббсита представляют собой базальные пластинки с субмикронными размерами, склонные к созданию агломератов, имитирующих их форму, с длиной от 4 до 8 мкм и шириной от десятых долей микрометра до 6 мкм, занимая 80% поверхности препарата. Оставшиеся 20%

занимают чешуйчатые кристаллы меньше 0,4 мкм с преломлением  $N_p - 1,555$ , ближе по структуре к байериту с  $N_p - 1,583$ , образующие плотные однородные сферолиты размером 6-10 мкм, устойчивые к деагрегации при механическом воздействии.



Длина линии-метки 20 мкм

Рисунок 3.46 – Тонкая структура порошка, полученного химическим диспергированием исходного сплава Al-Mg (0,6%масс.).

1 – округлая гранула; 2 – мелкодисперсная фаза на поверхности округлой гранулы.

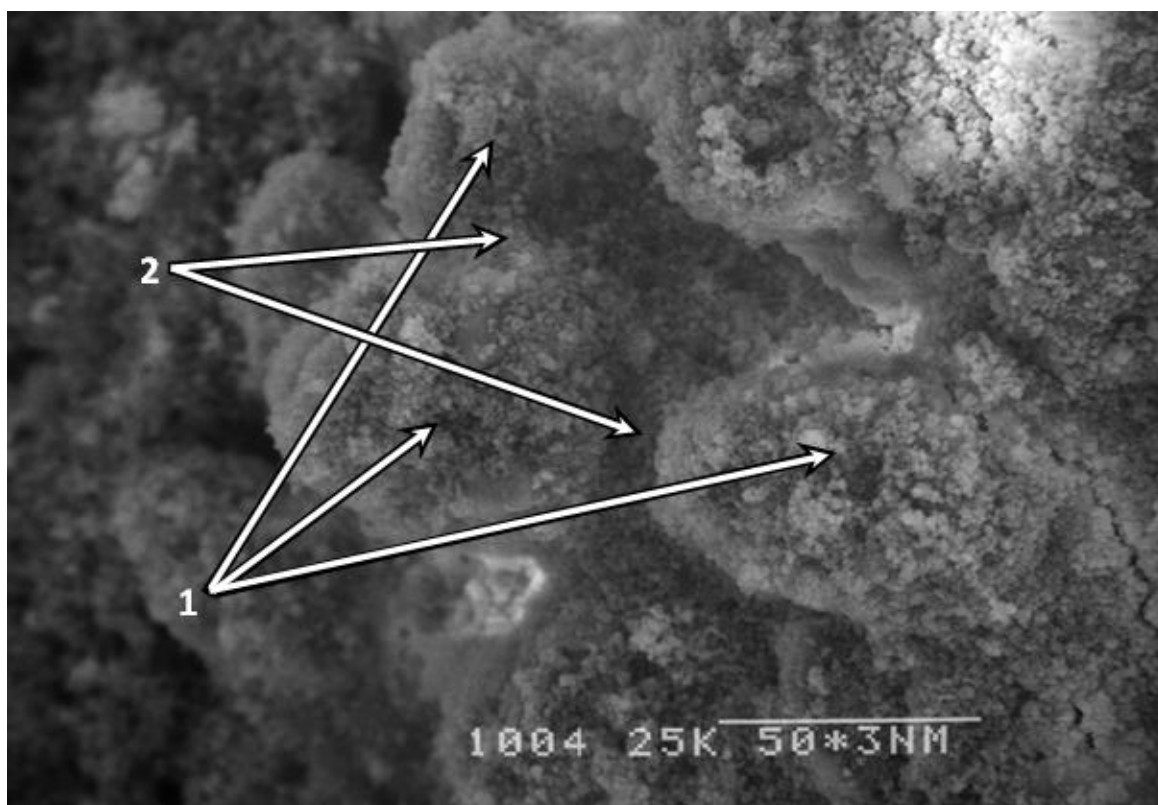
Помимо основных типов  $Al(OH)_3$ , в процессе формирования главных гидроксидных структур алюминия присутствуют аутигенные элементы с сингонией, схожей с моноклинной, но с добавлением ионов  $Na^+$ , что вносит нюансы в их кристаллическую структуру.

Встречается примесная фаза, занимающая менее 1% от общего объема, представляющая собой непрерывный твердый раствор  $NaAlO_2$  в комплексном

гидроксиде  $\text{NaMgAlOH}$ , где индекс преломления этой фазы оказывается ниже, чем у чистого  $\text{NaAlO}_2$ , с  $N_g < 1,558$ , и демонстрирует градиент от центра к краям частиц, формирующих агломераты атипичной формы с размерами от 12 до 16 мкм.

Присутствует также в качестве примесной фазы (менее 1%, сверх 100%) -  $\text{NaAlO}_2$  ( $N_g = 1,558$ ). Она адсорбируется на поверхности описанных выше чешуйчатых агломератов со структурой, близкой к байериту.

Проба 2. Основная фаза – байерит с явно выраженной кристаллизацией ( $N_p=1,583$ ) (рисунок 3.47). Форма кристаллов – чешуйчатая, размеры чешуек – 0,5 – 0,7 мкм.



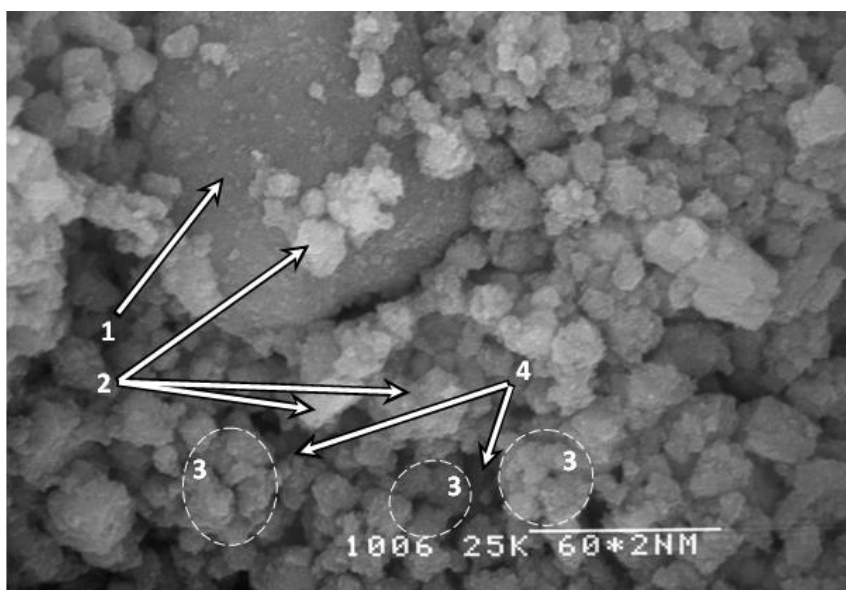
Длина линии-метки 50 мкм

Рисунок 3.46 – Тонкая структура порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al-Mg (6,0 %масс.).

1 – группа округлых гранул, связанных по поверхностям мелкодисперсной фазой; 2 – мелкодисперсная фаза.

Собраны в изометричные пористые сферолиты с диаметром 15-25 мкм, эти элементы окружены твердым раствором, где ионы  $Mg^{+2}$  замещают места в  $Al(OH)_3$ , приводя к индексу преломления  $N_p < 1,534$ , причем этот раствор равномерно распределен вдоль границ между чешуйками байерита без следов примесной фазы  $NaAlO_2$ .

Проба 3. Частицы, обнаруженные в осадке, демонстрируют многослойную структуру, как показано на рисунке 3.48: внутри располагается алюминиевый сплав, не вступивший в реакцию с щелочью, составляющий от 20 до 25% и создающий центральное ядро размером от 10 до 12 микрометров, окруженное слоем аморфного бемита толщиной от 1,5 до 6 микрометров, который занимает 12-15%, в то время как верхний слой состоит из байерита толщиной от 20 до 60 микрометров, что представляет собой 40-50% от всей массы.



Длина линии-метки 60 мкм

Рисунок 3.48 – Тонкая структура порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al-Mg (12% масс.).

1 – поверхность округлой гранулы; 2 – мелкодисперсная фаза; 3 – агломераты образованные мелкодисперсной фазой; 4 – межагломератные поры

Байеритовые кристаллы характеризуются строгой изометричностью и гладкими кристаллографическими гранями, формируя шести- или восьмиугольные фигуры с диаметром от 0,4 до 0,5 микрометров, на чьих краях наблюдается адсорбция аморфной гидратированной фазы престижной шпинели, включающей  $Al_2O_3$ -MgO и воду, которая составляет от 10 до 18% от общего объема.

Присутствует также фаза  $NaAlO_2$ , превышающая основную сумму на 4%, с кристаллами короткопризматической формы размерами в ширину 4-8 мкм и в длину 8-12 мкм.

Исследования проб 1-3 выявили, что гиббсит и байерит являются доминирующими кристаллическими структурами в гидроксидах алюминия, получаемых химическим диспергированием алюминиево-магниевых сплавов, где субмикронные кристаллы связаны дисперсионными силами, формируя агломераты.

В осадках обнаружены сложные гидроксиды с магниевыми и алюминиевыми ионами, играющие роль промежуточного продукта в процессе образования престижной шпинели под влиянием высокотемпературной обработки.

Дополнительно, в составе осадков обнаружен алюминат натрия в качестве примеси, сохраняющейся из-за несовершенства процесса очистки, при этом удаление таких микроскопических частиц примеси оказывается особенно сложным вследствие большой удельной поверхности осадка и его выраженной способности к адсорбции.

Наблюдается формирование особенной ламинированной конфигурации седиментационных элементов при повышенном содержании магния (12%) в начальном сплаве, где центральную часть занимает не взаимодействующее с щелочью ядро из алюминиевого сплава, за которым следует слой аморфного бемита и, далее, оболочка байерита, что, по всей видимости, связано с высокой степенью дисбаланса процесса формирования реакционных продуктов, где

показатель энергии Гиббса  $\Delta G$  значительно меньше нуля, и с его исключительной скоростью, в результате чего система стремится достичь равновесия ( $\Delta G = 0$ ) за счет минимизации длины границы раздела между взаимодействующими фазами («твердый сплав Al-Mg – водный раствор щелочи») путем образования слоистой оболочки вокруг твердого реагента, превращая его в микрокапсулу, при этом аморфное состояние поверхности алюминиево-магниевого ядра также является результатом высокой скорости происходящей химической реакции, в условиях которой кристаллизация бемита не успевает произойти.

Петрографический анализ показал отклонение реакции химического распределения сплава Al-Mg от первоначальной гипотезы. Не наблюдается образования нерастворимого осадка  $Mg(OH)_2$ , тогда как ионы  $Mg^{+2}$  связываются в твердый раствор  $NaAlO_2 - NaMgAlOH$  (проба 1), в твердый раствор замещения  $Mg^{+2}$  в  $Al(OH)_3$  (проба 2) и аморфную гидратную фазу благородной шпинели –  $(Al_2O_3 * MgO) nH_2O$  (проба 3).

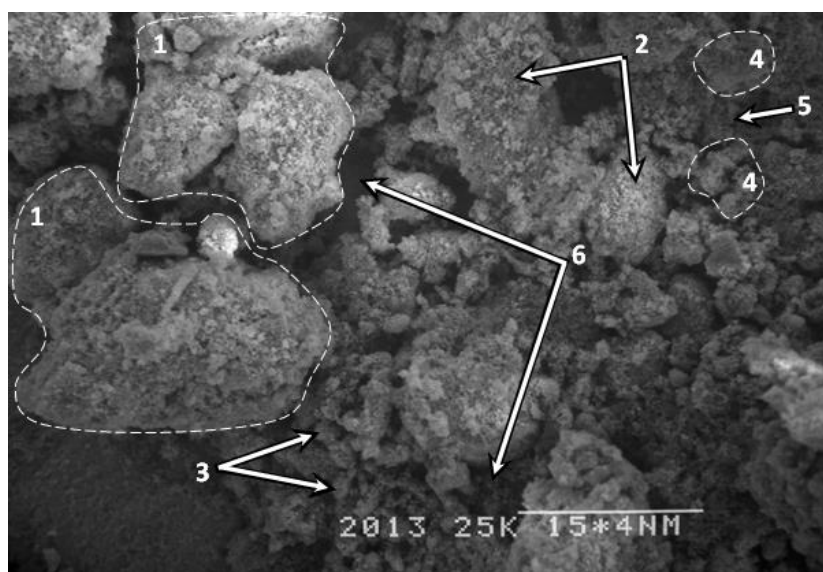
Отклонение фазового состава осадка от того, что предполагалось на основе принципов классической химии, указанное в реакции 21, обусловлено существенной неравновесностью в процессе химического распределения сплава, что приводит к формированию промежуточных оксидных и гидроксидных фаз из частиц наномасштаба, обладающих необычайно высокой активностью в реакциях, из которых впоследствии возникают комплексные гидратированные формы, содержащие ионы  $Na^+$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$  (в пробе 1) и ионы  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$  (в пробах 2 и 3).

Однако, мы полагаем, что с целью упрощения расчета количественного соотношения исходных реагентов для обеспечения полного химического диспергирования алюминий-магниевого сплава, реакцию (22) можно считать условно корректной.

Осадки после термообработки на воздухе при  $1350^\circ C$ , 1 час (пробы 4-6).

Проба 4. Доминирующей кристаллической фазой является  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с гексагональной структурой ( $N_p=1,767$ ; межатомные расстояния  $h,k,l=2,08$ ), как показано на рисунке 3.49, при этом кристаллы чаще всего имеют призматическую форму с основанием в виде шестиугольников: ширина - 1,5 – 1,7 мкм, длина - 2 – 3 мкм. Их количество составляет 75-80%. Остальные кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15-20%) – шаровидные с изометричным габитусом, их размер составляет 0,8-1 мкм.

Наблюдается также фаза благородной шпинели –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  в виде идиоморфных кристаллов (природной формы кристаллизации размером 0,5-1,0 мкм) кубической сингонии ( $N_p=1,718$ ). Они кристаллизуются по границам кристаллов фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образуя сплошные и непрерывные цепочки. Содержание шпинельной фазы – 2-3% (сверх 100%).



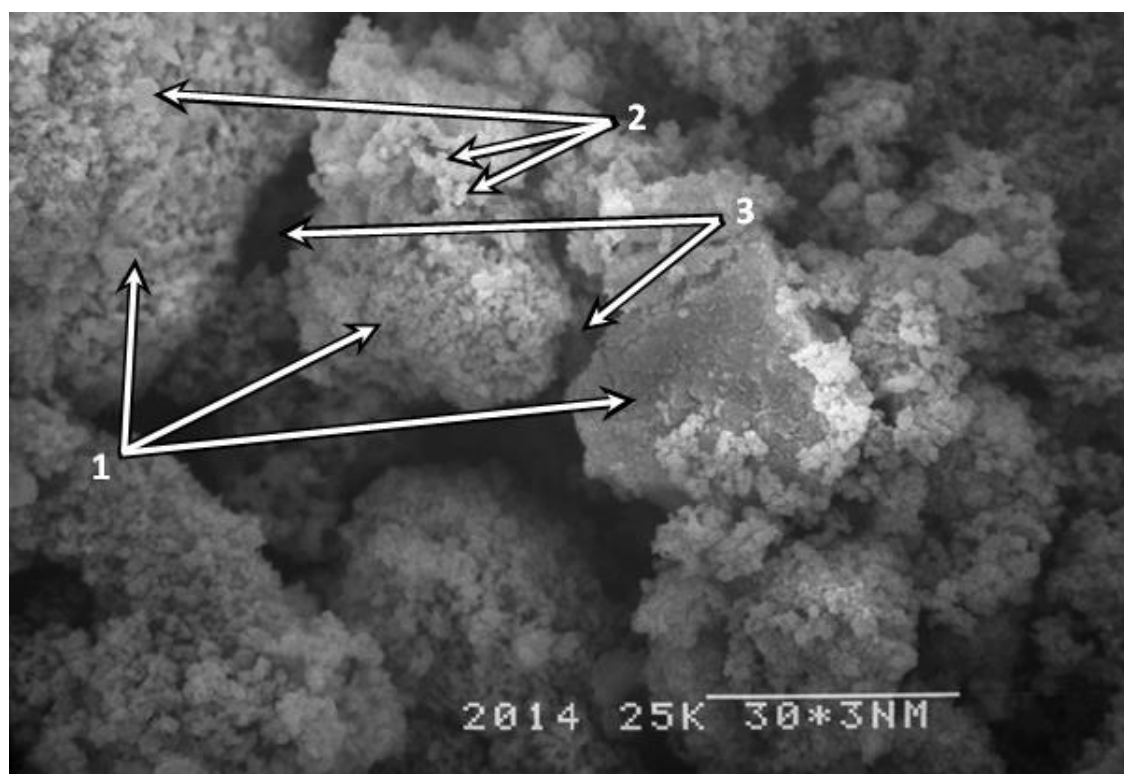
Длина линии-метки 15 мкм

Рисунок 3.49 – Тонкая структура порошка, полученного химическим диспергированием сплава Al-Mg (0,6 %масс.), после термообработки: 1350°C, 1 час, воздух.

1 – пористый агломерат из округлых гранул; 2 – одиночные округлые гранулы; 3 – мелкодисперсная фаза; 4 – агломераты, образованные мелкодисперсной фазой; 5 – межагломератные поры; 6 – поры на стыках округлых гранул

Проба 5. Аналогично образцу 4, преобладающей кристаллической фазой остается  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с гексагональной решеткой ( $N_p = 1,767$ ; интерпланарные расстояния  $h,k,l=2,08$ ), занимающая 85-88% образца, при этом кристаллы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляют собой чешуйки с довольно однородным размером в  $0,5 \pm 0,1$  мкм (однородная фракция кристаллических элементов), показанные на рисунке 4.50, эти чешуйчатые кристаллы собираются в сферолиты с «капустной» структурой размером 50-80 мкм.

Вдоль краев кристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствует фаза твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  ( $N_p = 1,734$ ) в форме сплошных слоев, составляющая 12-15%, с размерами кристаллов составляющей эту фазу в диапазоне 0,5-1,0 мкм.



Длина линии-метки 30 мкм

Рисунок 3.50 – Тонкая структура порошка, полученного химическим диспергированием сплава  $\text{Al-Mg}$  (6,0 %масс.), после термообработки:

1350°C, 1 час, воздух.

1 – округлые гранулы; 2 – мелкодисперсная фаза;

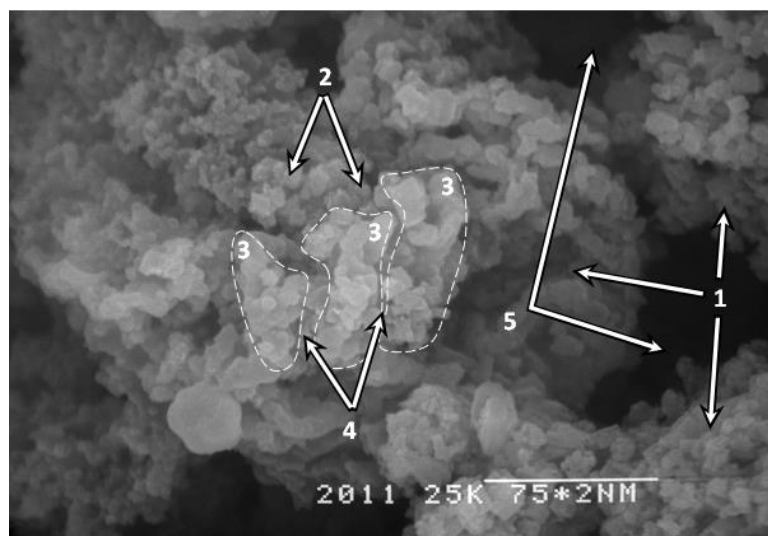
3 – поры на стыках округлых гранул



Проба 6. В этом примере преобладают две основные кристаллические фазы:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , составляющая 80%, и высокоценная шпинель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ , занимающая 20%, как видно на рисунке 3.51, причем они сосуществуют как механическая смесь без слияния кристаллов между собой.

Кристаллы шпинели отличаются идиоморфной структурой и представлены в форме квадратов с размерами, варьирующимися от 1,0 до 3,5 мкм. Фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристаллизуется в форме многогранников с количеством граней от 4 до 12, а размеры данных кристаллов находятся в диапазоне 0,8-1,0 мкм.

В дополнение сохраняются включения металлического сплава размером до 2 мкм в количестве 1,0-1,5% (сверх 100%), которые обволакиваются плотной оболочкой  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной менее 1 мкм, делая эти включения непрозрачными для света и придающими им характерный металлический блеск.



Длина линии-метки 7,5 мкм

Рисунок 3.51 – Микроструктура порошка, полученного химическим диспергированием сплава  $\text{Al-Mg}$  (12% масс.), после термообработки: 1350 °С, 1 час, воздух.

1 – округлые гранулы; 2 – мелкодисперсная фаза; 3 – агломераты образованные мелкодисперсной фазой; 4 – межагломератные поры; 5 – поры образованные на стыках округлых гранул

Исследование образцов 4-6 выявило, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и высокоценная шпинель  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) выступают в качестве доминирующих кристаллических фаз, что указывает на полный переход  $\gamma$ -формы оксида алюминия в его высокотемпературную  $\alpha$ -форму и трансформацию гидратированных форм шпинели в высокоценную шпинель при использованном режиме термической обработки.

При концентрации магния в исходном сплаве 6%, образуется монофракция субмикронных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размерами  $0,5\pm 0,1$  мкм, в то время как при концентрации магния 0,6%, размеры кристаллов той же фазы возрастают почти вдесятеро (1,5-3 мкм), благодаря более активному предотвращению их роста со стороны шпинельной фазы, размещающейся вдоль их граней, что становится особо очевидным при сопоставлении первой и второй ситуаций. Увеличенное наличие шпинельной фазы вдоль граней кристаллов значительно уменьшает их поверхностную энергию, снижая тем самым стимул для миграции границ, который возникает в ходе рекристаллизации.

Было обнаружено, что субмикронные кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  склонны к формированию агломератов под воздействием дисперсионных сил между ними, в то время как кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером более 1 мкм функционируют как независимые единицы.

Во всех рассмотренных образцах отсутствует алюминат натрия, что, вероятно, связано с его термическим разложением ( $\text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{(\text{пар})} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), подразумевая, что риск сохранения его остатков в осадке после промывки дистиллированной водой минимален.

В примере, созданном из алюминиевого сплава с увеличенным содержанием магния (12%), зафиксировано присутствие механической смеси кристаллических структур:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ , причем внутри плотных слоев  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обнаруживаются вкрапления алюминиевого сплава, не растворенные в результате разложения слоистых частиц (как в примере 3) под действием

высокой температуры. В данном контексте аморфная гидратная стадия ценной шпинели, обволакивающая поверхность слоя байерита, трансформируется в кубическую стадию ценной шпинели, тогда как аморфные слои бемита и байерита переходят в гексагональную форму  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , разница в температурных коэффициентах расширения этих стадий способствует возникновению напряжений и отделению вдоль их границ.

Нельзя не подчеркнуть, что сохранение включений из алюминиевого сплава внутри оболочек фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температурных условиях эксперимента обеспечивается благодаря низкой газопроницаемости этих оболочек и формированию на поверхности включений защитных оксидных слоев.

### **3.7. Изучение реологических свойств порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов статическим методом**

Изучение параметров порошков включало анализ насыпной плотности до и после уплотнения, оценку текучести и способности к уплотнению, а также определение эффективности утряски. Результаты приведены в таблице 3.22.

Установка для определения насыпной плотности статическим методом состоит из следующих узлов: воронки, консольных стоек, плиты-подставки и емкости. Емкость и воронка изготовлены из немагнитного, устойчивого против коррозии металла (стали 12Х18Н9Т) со стенками достаточной толщины и твердости, чтобы противостоять деформации и износу.

Подготовка порошка проходила следующим образом. Порошок дезагломерировали в планетарной мельнице с применением изопропилового спирта, высушивали при  $100\pm 5^\circ\text{C}$  в фарфоровой чаше до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе.

Процедура определения насыпной плотности включает в себя взвешивание заданного объема порошка, который без предварительного

уплотнения заполняет контейнер с известными размерами, где достижение свободно насыпанного состояния происходит через заполнение контейнера с использованием воронки, установленной на специфичной высоте над ним. Насыпная плотность определяется как соотношение веса к объему.

Для оценки реологических свойств различных порошков применяли измерение времени  $\tau$  прохождения объема порошка ( $28 \text{ см}^3$ ) через отверстие диаметром 5 мм в металлической воронке, с последующим расчетом насыпной плотности порошка до  $\rho_1$  и после  $\rho_2$  седиментации, что дает возможность анализировать их текучесть и эффективность уплотнения.

Коэффициент текучести определяется через соотношение  $K = \rho_1/\rho_2$  (в относительных единицах), где его максимальное значение ограничивается единицей, при этом повышение коэффициента  $K$  указывает на увеличение плотности расположения порошковых частиц в процессе засыпки в контейнер под влиянием гравитации, что свидетельствует о высокой текучести.

Дельта  $\delta = \rho_2 - \rho_1$  служит показателем структурной способности к уплотнению, выражая изменение массы порошка на единицу объема после утряски и отражая физическую возможность частиц порошка более плотно укладываться друг к другу в ограниченном пространстве без изменения формы, обеспечивая устойчивое положение равновесия; идеал структурной уплотняемости достигается при  $\delta$ , стремящемся к нулю, что демонстрирует отсутствие увеличения насыпной плотности порошка после утряски, когда  $\rho_2$  равняется  $\rho_1$ .

Индекс уплотнения  $S = \delta/\rho_1 \times 100 (\%)$  служит для описания структурной способности порошка к уплотнению, отражая ее как относительное измерение, из-за чего направления изменений в значениях  $\delta$  и  $S$  могут различаться.

Таблица 3.22 – Реологические свойства порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов, измеренные статическими методами

Исходный сплав	Насыпная плотность		Критерий текучести $K=\rho_1/\rho_2$ , отн. ед.	Критерий уплотняемости $\delta = \rho_2 - \rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	Степень утряски $S=\delta/\rho_1*100$ , %
	Свободная засыпка, $\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	Засыпка после утряски, $\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>			
В-1469	0,59	1,24	0,47	0,65	109,6
АК12	1,04	1,44	0,72	0,39	38,1
Al-Zr	1,25	1,60	0,78	0,35	28,1
Al-Mo	1,31	1,66	0,79	0,35	26,5
Al-V	1,27	1,55	0,82	0,28	21,6
АМГ <sub>0,6</sub>	0,41	0,66	0,62	0,25	60,98
АМГ <sub>6</sub>	0,31	0,40	0,78	0,13	41,94
АМГ <sub>12</sub>	0,27	0,33	0,82	0,06	22,22

Реологические свойства порошков, полученных химическим диспергированием, демонстрируют высокую степень утряску, особенно у порошка В-1469, морфология частиц которого представлена пластинчатой формой и составляет почти 110%, также к высоким показателям можно отнести порошки АМГ<sub>0,6</sub>, АМГ<sub>6</sub>, частицы которого представлена округлыми сферами. Здесь необходимо учесть, что данные порошки представлены низким значением плотности при свободной засыпке и составляют меньше 0,6 г/см<sup>3</sup>. Обращает на себя внимание порошок полученный из сплава АМГ<sub>12</sub>, который имеет самую низкую плотность при свободной засыпке (0,27 г/см<sup>3</sup>) и после утряски (0,33 г/см<sup>3</sup>). Уменьшение насыпной плотности может объясняться увеличением количества полых микросфер, снижением дисперсности порошка или просто изменением морфологии частиц. Однако этот показатель тесно связан с истинной плотностью материала, меняющей свое значение как в отношении к различным порошкам, так и после термообработки. Значение истинной плотности было принято условно одинаковым для всех порошков, в

связи с наличием в их составе равного количества оксида и гидроксида алюминия.

Повышение критерия текучести при увеличении содержания магния в сплаве с 0,62 до 0,82 также объясняется увеличением количества микросфер.

Вместе с повышением текучести уменьшается значение критерия уплотняемости, что вызвано снижением дисперсности порошка и сохранением развитого порового пространства между микросферами, не воспринимающими действие собственной силы тяжести при утряске как фактор уплотнения. У всех порошковых проб было зафиксировано приращение насыпной плотности после их утряски.

### **3.8. Исследование реологических свойств порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов динамическим методом**

В ходе данной фазы исследования использовался порошковый реометр Revolution вместе с методикой, упомянутой в разделе 2.3. Анализ порошков, синтезированных через химическое диспергирование алюминиевых сплавов, осуществлялся после их нагрева до температуры 1350°C. Подготовка образцов выполнялась в соответствии с ГОСТ 25389-93 «Глинозем. Отбор и подготовка проб», а подготовка проб к анализу регламентировалась тем же ГОСТ 25389-93 «Глинозем. Метод подготовки пробы к испытанию». Определяли величины потенциальной энергии порошка, изменения потенциальной энергии до и после схода лавины, поверхность порошка и время лавины. Для всех порошков была установлена скорость вращения барабана 0,3 об/мин и количество сходов лавин 150.

Для удобства представления результатов в данном разделе было введено обозначение порошков на основе исходных сплавов, представленное в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Обозначение порошков при исследовании их реологических свойств динамическим методом

Исходный сплав	В-1469	AK12	Al-Zr	Al-Mo	Al-V	AM <sub>Г0,6</sub>	AM <sub>Г6</sub>	AM <sub>Г12</sub>
Обозначение порошка	1	2	3	4	5	6	7	8

Таблица 3.24 – реологические свойства порошков, исследованные динамическим методом

Номер порошка		1	2	3	4	5	6	7	8
Параметр									
Avalanche Energy	Энергия лавины, кДж/кг	31,14	15,58	12,14	13,87	12,69	2,39	3,4	2,19
Energy Std Dev	Энергия стандартной девиации, кДж/кг	27,71	8,56	7,75	7,89	3,41	–	–	–
Break Energy	Энергия перед сходом лавины, кДж/кг	85,25	58,57	52,17	44,67	39,97	7,21	7,66	7,22
Break Energy SD	Энергия стандартной девиации, кДж/кг	16,59	6,67	7,04	6,24	2,64	–	–	–
Avalanche Angle	Угол перед сходом лавины	–	51,61	45,87	43,03	41,65	54,84	68,24	41,13
Rest Angle	Угол после схода лавины	–	45,54	41,49	37,58	36,23	44,93	38,11	40,22
Dynamic Density	Динамическая плотность, г/см <sup>3</sup>	0,64	1,08	1,26	1,35	1,3	0,84	0,767	0,75
Surface Fractal	Часть поверхности порошка, свидетельствующая о шероховатости	6,91	1,887	1,88	1,691	2,964	6,12	6,054	7,33

Порошок 2 имеет самую высокую величину энергии лавины (Avalanche Energy). Порошки 2 - 5 составов имеют узкий коридор значений 12 – 15 кДж/кг. Такие показатели могут быть связаны с размером частиц, которые колеблются в диапазоне 5 – 15 мкм, а в процессе течения порошки начинают агломерироваться и слипаться, образуя более крупные частицы.

Энергия стандартной девиации порошков 3, 4 и 5 составов имеют одинаковые значения 7,5 кДж/кг. Состав 5 имеет самые низкие значения 3,7 кДж/кг.

Максимальная энергия порошка перед сходом лавины для порошка 1 представлен аномально высоким числом и составляет 85,25 кДж/кг.

Порошки 3,4 и 5 состава имеют практически одинаковые углы схода лавины порошка 42 – 45 градуса. Порошок 7 состава имеет максимальный угол схода лавины 68 градуса, а минимальное значение для порошка 5 состава имеет угол схода лавины 41 градусов.

Угол порошков при минимальной энергии после схода лавины для 4, 5 и 7 составов, имеют одинаковые значения 36 – 38 градусов. Максимальный угол характерен для порошка 2 состава.

Динамическая плотность порошка 7 и 8 составов практически схожи 0,76 г/см<sup>3</sup>. Порошок 1 состава имеет плотность 0,64 г/см<sup>3</sup>, а максимальное значение составляет 1,35 г/см<sup>3</sup> (4)

На основании проведенных экспериментов по текучести для порошков на основе сплавов АМг с различным содержанием Mg можно сделать вывод, что наибольшей текучестью обладает порошок №8, для которого характерно наименьшее время образования лавины, энергия схода и максимальная энергия перед сходом лавины. Также этому порошку присущ наименьший угол перед сходом лавины, т.е. порошок обладает наименьшим коэффициентом трения между частицами при их движении. Стоит отметить, что порошок №8 на основе сплава с содержанием Mg 12% также обладает хорошей текучестью, что может быть связано с образованием гладких агломератов, которые во время вращения перемещаются с наименьшим коэффициентом трения.

#### ***Анализ показателей слеживаемости порошков***

Исследовали склонность порошков, синтезированных методом химического диспергирования, к слеживанию с помощью реометра



REVOLUTION согласно методике, описанной в п. 2.3. Полученные результаты представлены в таблице 3.25.

Испытания на приборе REVOLUTION динамическим методом показывают результаты схожие с теми, которые получены статическим методом. Такое поведение порошков может быть связано с формой их частиц, которая представляет собой пластины толщиной около 5 нм. Плотность при свободной засыпке для порошков составов 1, 6,7 и 8 составляет (0,61 - 0,83 г/см<sup>3</sup>), данные, полученные статическим методом, согласуются с результатами полученных динамическим методом. Увеличение плотности после вибрации для порошка 1 представлен значением 88%, что также согласуется со статическим методом.

Таблица 3.25 – Свойства порошков после уплотнения

Параметр порошка		Состав исходного сплава							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Volume Reduction	Уменьшение объема после вибрации, %	97	13,4	10,6	11,29	8,00	-7,68	-4,35	-8.10
Volume Recovery	Восстановление объема после утряски, %	101,9	100,7	100,2	99,0	99,4	99,9	98,0	101,7
Density Increase	Увеличение плотности после вибрации, %	88,3	15,51	11,9	12,74	8,74	8,33	4,56	8,82
Initial Density	Плотность при свободной засыпке, г/см <sup>3</sup>	0,61	1,28	1,36	1,35	1,95	0,83	0,76	0,75
Prep Density Avg	Плотность после подготовки 5 об/мин (г/см <sup>3</sup> )	0,60	1,26	1,35	1,36	1,94	0,81	0,74	0,73
After Vib Density	Плотность после вибрации, г/см <sup>3</sup>	1,24	1,46	1,51	1,54	2,11	0,90	0,78	0,79

## Глава 4. Технология изготовления керамики

### 4.1. Технология изготовления керамики полусухим прессованием

Для достижения высоких физико-механических характеристик материала, подбор оптимального режима термической обработки химически диспергированного продукта, а именно порошка гидроксида алюминия, стал критичным моментом, который должен был гарантировать поддержание необходимой активности порошка к спеканию, при этом обеспечивая формирование керамического изделия с минимальной объемной усадкой в процессе спекания для предотвращения появления трещин. Следовательно, недопустимо позволять завершению процесса превращения  $\gamma$  в  $\alpha$  форму оксида алюминия, поскольку это приводит к заметному уменьшению способности к спеканию, при этом необходимо принимать во внимание, что присутствие в порошке обширного количества  $\gamma$ -модификации оксида алюминия на низкой температуре вызывает значительные объемные усадки во время спекания. В процессе обжига чистого глинозема преобразование из  $\gamma$ -формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ -форму происходит в диапазоне температур от 1100 до 1250°C, при этом полное завершение этого процесса наступает в пределах 1250–1350°C, при дальнейшем увеличении температуры наблюдается интенсивный рост кристаллов. Определение темпа нагрева при термической обработке керамических преформ зависит от ряда параметров, среди которых критическое значение имеет предотвращение возрастания давления пара в порах изделий, способного вызвать их разрушение, при этом удаление химически связанной воды должно предшествовать этапу интенсивного спекания.

Изучение воздействия температуры создания порошка на усадку во время спекания (представлено на Рисунке 4.1) осуществлялось с использованием экспериментальных образцов, сформированных под давлением в 100 Мпа из порошков, обработанных 5%-ным раствором поливинилового спирта для пластификации, причем прессование

осуществлялось при температурах 1100, 1200, 1300, 1400°C и последующим спеканием при 1600°C в условиях атмосферы воздуха. Максимальные показатели усадки наблюдались при использовании порошка, подвергнувшегося термообработке при температурах 1100 и 1200°C, что было ниже пика на графике дифференциального термического анализа, при этом замечено значительное уменьшение усадки образцов с последующим медленным снижением при увеличении температуры обжига, что, возможно, объясняется завершением фазовых превращений в порошке и уменьшением дефектов в кристаллической структуре.

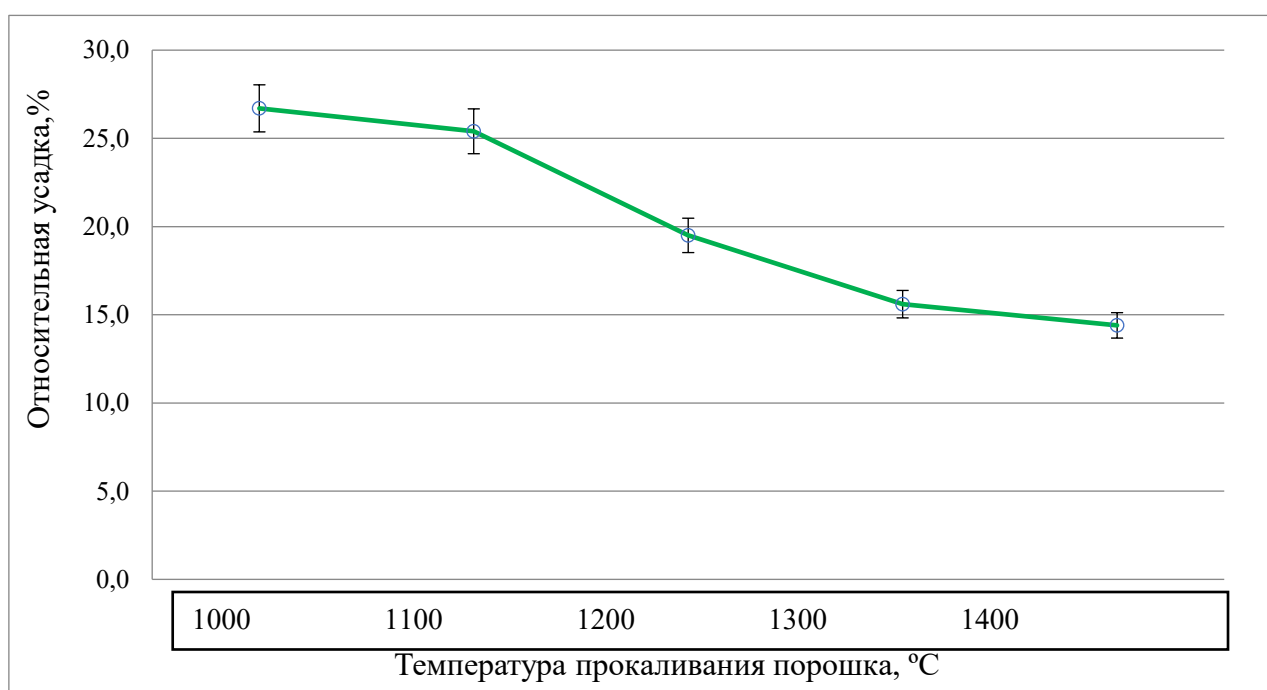


Рисунок 4.1 – Зависимость относительной объемной усадки образцов при спекании от температуры прокаливания исходного порошка

Экспериментальные данные подтвердили разумность термической обработки порошка при 1350°C, поскольку этот температурный режим способствует формированию порошка с подходящей активностью для спекания и сравнительно малыми показателями усадки. Для завершения процессов при такой температуре во время обжига требуется проведение изотермической выдержки.

Порошки, полученные в результате химического диспергирования алюминиевых сплавов и имеющие размер частиц меньше 50 мкм, подвергались разрушению агломератов в планетарной мельнице Fritsch pulverisette 6 с использованием ацетона и корундовых шаров для помола при деликатных условиях.

Все деагломерированные порошки были прокалены по режиму, включающему нагрев со скоростью 300°C/ч, изотермическую выдержку при 1350°C в течение 3 ч и охлаждение с печью.

#### **4.1.1. Выбор технологической связки, ее влияние на прессуемость образцов и приготовление шихты**

Для формования заготовок при разработке технологии новых керамических материалов из порошков, синтезированных методом химического диспергирования, было выбрано три основных направления: полусухое прессование, горячее шликерное литье под давление и вибролитье. Данные технологии формования полуфабрикатов являются очень востребованными на сегодняшний день.

При использовании метода полусухого прессования на начальном этапе процесса отдавали предпочтение временной технологической добавке, которая обеспечивала пластификацию керамических порошков из исходной смеси, характеризующейся высокой способностью к уплотнению. Выбор технологической добавки осуществлялся на основе данных, представленных в Таблице 4.1.

Основываясь на глубоком анализе и наработанном опыте в области работы с керамикой, в качестве временного технологического связующего был предпочтен водный раствор поливинилового спирта, который выделяется своими пленкообразующими, эмульгирующими и адгезионными качествами, а также отсутствием запаха и токсичности, обеспечивая высокую механическую прочность прессованным изделиям и оставляя минимальное

количество зольного остатка после выжигания. Однако при его применении критично контролировать потенциальное искривление изделий во время высухания и использовать смазывающие компоненты, для чего была выбрана олеиновая кислота.

Таблица 4.1 – Виды временных технологических связей для формования

Состав связей	Общая формула или её основной фрагмент	Рекомендуемая область применения
Поливиниловый спирт	$[-CH_2-CH(OH)-]_n$	При выборе метода полусухого прессования применяется 4-5% раствор в воде для улучшения прессуемости керамических порошков, в то время как для пластичного прессования используется 15-20% раствор, обеспечивающий необходимую пластичность
Поливинилбутираль	$[-CH_2-CH-CH_2-CH]_n$	Варьирование 2-5% раствора в низкомолекулярных спиртах или толуоле подходит для полусухого прессования, тогда как более насыщенные растворы предназначены для пластичного прессования
Полиэтиленгликоль и полиэфирные смолы фталевого ряда	$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$	Пластифицирующие добавки к клеям в растворах и эмульсиях уместны как для пластичного, так и для полусухого формирования
Эфиры целлюлозы	$[-C_6H_7(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_2-]_n$ $\{-C_6H_7(OH)_{3-x}$ $[O(C_2H_4O)_2H]_{x-}\}_n$	В пластичном формировании также активно используется пластификатор, а в шликерном литье он служит как связующее

Состав связей	Общая формула или её основной фрагмент	Рекомендуемая область применения
	$\{-C_6H_7(OH)_{3-x}(OCH_3)_x-\}_n$ $\{-C_6H_7(OH)_{3-x}[O(C_3H_6O)_2H]_x-\}_n$ $\{-C_6H_7(OH)_{3-x}[OCH_2COONa)_2H]_x-\}_n$ $[-C_6H_7(OH)_{3-x}[OSO_2OH]_x-]_n$	и стабилизирующее вещество для производства особо тонкостенных изделий сложной формы
Карбоксиметилцеллюлоза	$[-C_6H_7(OH)_{3-x}[OCH_2COONa)_3-]_n$	Для изготовления керамических тонких плёнок в качестве пластификатора
Крахмал	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Стабилизатор шликеров, пластификатор при полусухом прессовании и пластическом формовании
Декстрин	$n(C_{12}H_{20}O_{10})$	Для всех видов формования в качестве пластификатора и связующего
Термореактивные смолы на феноформальдегидной основе	$[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$	Спиртовые растворы для прессования и пластического формования крупногабаритных, длинномерных и сложной конфигурации изделий

Определение количества необходимой связующей добавки проводилось путем экспериментов, учитывая критерии, согласно которым формируемая масса должна обладать адекватной пластичностью и быть равномерно смоченной, причем полное смачивание подразумевает, что каждая частица должна быть всесторонне обволакиваема введенным связующим веществом, следовательно, с уменьшением размера частиц и ростом удельной

поверхности порошка требование к объему связующего возрастает, однако избыток влаги является недопустимым. Формованные изделия должны демонстрировать необходимый уровень механической крепости и способствовать формированию заданного уровня пористости в готовых керамических продуктах.

В исследовании применялся поливиниловый спирт марки 6/1 по стандарту ГОСТ 10779–78 «Спирт поливиниловый. Технические условия», который находит свое применение в промышленном производстве тонких формовочных порошков для керамики и был ранее задействован в научных работах МГИУ. Исходя из результатов предварительных тестов, было выявлено, что наилучшее качество и отсутствие дефектов в прессованных изделиях достигается при концентрации поливинилового спирта в 5,5% от массы, рассчитанной на сухой остаток.

Для приготовления формовочной массы использовался непрерывный процесс смешивания ее ингредиентов в Z-образном смесителе периодического действия, демонстрируемом на Рисунке 4.2, в течение 10 минут, после чего смесь настаивалась 24 часа в герметично закрытом эксикаторе для достижения наивысшей степени насыщения и равномерного смачивания частиц перед процессом прессования.

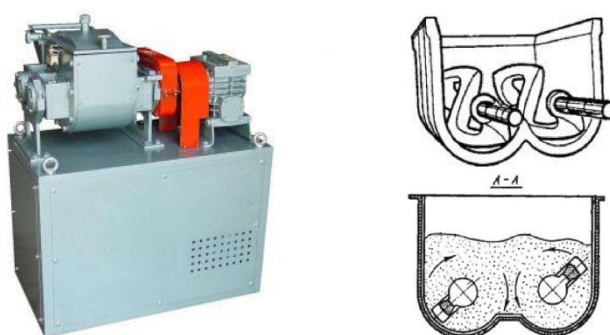


Рисунок 4.2 – Z-образный смеситель непрерывного действия

Превышение объема добавляемого связующего или внезапное усиление давления прессования вело к формированию трещин от перепрессовки или к повреждению изделий, как показано на Рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Вид образцов при перепрессовке (тотальные трещины)

Опираясь на результаты экспериментальных исследований, было определено, что давление в 200 МПа является оптимальным для прессования, и было выявлено, что наиболее подходящим содержанием временного связующего (исходя из массы сухого вещества), которое способствует созданию качественных и целостных прессованных изделий при таком давлении, является 5,5%.

Отмеренные порции подготовленной смеси тщательно взвешивались на аналитических весах, затем просеивались через сито с диаметром отверстий 0,25 мм для процедуры гранулирования и последующего заполнения в камеру цилиндрической формы для прессования, как демонстрируется на Рисунке 4.4 (1). Для достижения равномерного распределения гранул внутри формы и обеспечения их оптимальной уплотненности использовалась методика ручной вибрации. Применение олеиновой кислоты, утвержденной стандартом ГОСТ 7580-91 «Кислота олеиновая техническая. Технические условия», для смазывания пресс-формы позволяло предотвратить повреждение изделий при их извлечении, снизить разницу давлений внутри заготовки, облегчить процесс прессования и уменьшить износ оборудования.



Использование методики двустороннего прессования способствовало уменьшению неоднородности плотности в объеме формируемой заготовки. Для реализации этого подхода прокладка из гидротехнической резины была помещена между фиксированной частью нижнего пуансона и корпусом пресс-формы. Процесс прессования осуществлялся на гидравлическом прессе при установленном давлении в 200 МПа, при этом важно было поддерживать среднюю минимальную скорость прессования для предотвращения динамических повреждений и образования трещин в заготовках.

В результате такого подхода были изготовлены заготовки, отличающиеся равномерностью и достаточной прочностью, как показано на Рисунке 4.4 (2).

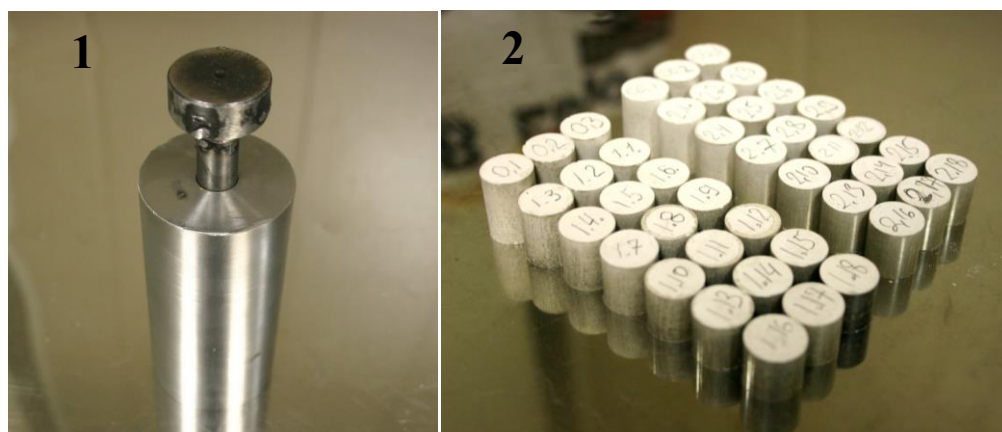


Рисунок 4.4 – Пресс-форма (1) и вид образцов после прессования при различных режимах (2)

После завершения процесса прессования заготовки подвергались сушке для удаления временного связующего, последовавшей за этим оценкой таких параметров, как кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение. При этом закрытая пористость, в основном состоящая из общего объема микросфер, предполагалась как величина неизменная на протяжении всего процесса и не подверженная воздействию прессования.

#### 4.1.2. Сушка образцов и выжиг органической связки

Сушка образцов и удаление органической связки выполнялись одновременно в технологическом процессе, в ходе которого материал нагревался в сушильном шкафу СНОЛ 20/350.

Контроль остаточной влажности и массовых потерь в процессе сушки осуществлялся с использованием аналитического прибора Sartorius MA 35, позволяющего фиксировать уровень влажности до 0,01%.

В ходе процесса выжигания временного технологического связующего происходит реакция кислорода с поливиниловым спиртом, в результате чего образуются углекислый и угарный газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ), а также водяной пар. Сушка влечет за собой изъятие как механически удерживаемой, так и физико-химически связанной воды, в то время как химически связанная вода остается неприкосновенной [152]. Неправильная настройка параметров выжига может привести к чрезмерно быстрому выделению реакционных продуктов, что увеличивает давление внутри образца и может вызвать его разрушение.

Оптимальный режим выжига, обеспечивающий стабильность и целостность образцов, был определен в результате серии экспериментов, включающих нагрев заготовок при разнообразных температурах, скоростях нагрева и периодах изотермической выдержки, и демонстрируется на Рисунке 4.5.

Оптимальная схема термообработки включала в себя поэтапный нагрев спрессованных изделий на максимальной допустимой скорости и проведение двух этапов изотермической выдержки. Ускорение темпа нагрева свыше  $250\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$  на начальном этапе приводило к образованию сквозных трещин, проходящих через весь объем заготовки, что в итоге вызывало их разрушение. Используя информацию из справочников и технического описания применяемого поливинилового спирта, была определена температура его термического разложения, равная  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , причем начало выделения газов наблюдалось уже при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и усиливалось с дальнейшим повышением

температуры. Выдержка при 200 °С позволяла достичь равномерного прогрева изделий во всем объеме и обеспечивала постепенный отвод газообразных продуктов. Второй этап изотермической выдержки, проведенный при температуре 350°С, был направлен на удаление из заготовок углеродного остатка, отрицательно влияющего на спекаемость образцов. Анализ результатов выжига показал, что выбранное количество временного связующего было оптимальным, так как потеря массы заготовок в процессе выжига соответствовала первоначальному процентному содержанию поливинилового спирта.

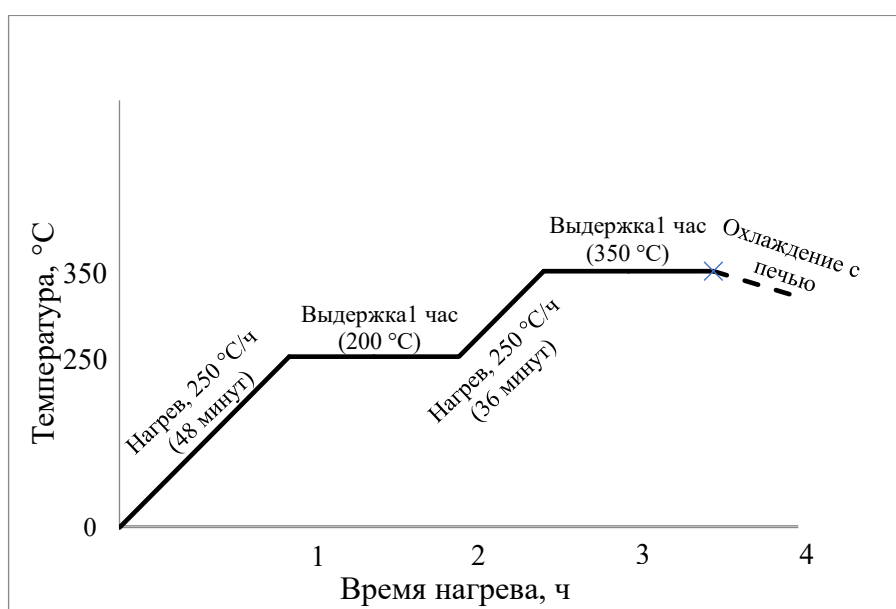


Рисунок 4.5 – Режим выжига органической связки из заготовок после прессования.

Таким образом, установленный режим сушки и выжига органического связующего при ранее определенных параметрах давления прессования в 200 МПа и количества добавленной связки подтвердил свою эффективность. Весь процесс получения керамических образцов, включая сушку, выжиг связующего и спекание, был успешно интегрирован в единую технологическую операцию.

### **4.1.3. Разработка режимов спекания спрессованных заготовок**

Исследование процесса спекания осуществлялось на образцах, созданных методом прессования под давлением 200 МПа, в условиях воздушной среды в электрической печи модели ТК.15–1750.1Ф, оснащенной хромитлантановыми элементами нагрева. Для защиты от потенциального влияния паров хромита лантана при высоких температурах между источниками тепла и прессованными образцами размещали корундовые защитные экраны.

Процедура спекания включала подъем температуры до 1500 – 1600°C с последующей выдержкой на этом уровне и остывание вместе с печью. Завершенные этапом спекания образцы демонстрировали высокую механическую стойкость, имели гладкую белую поверхность без видимых трещин или деформаций, что подтверждается иллюстрацией на Рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Вид спеченных керамических образцов.

## **4.2. Технология изготовления керамических материалов горячим шликерным литьем**

### **4.2.1. Подготовка порошка перед приготовлением шликера**

Согласно данным, приводимым в технической и патентной литературе [102, 153] концентрация ВТС для приготовления шликера составляет от 20 до 45%. Как показывает практика и литература [102], с увеличением

концентрации ВТС в заготовке увеличивается расстояние между частицами. Это ведет к тому, что в процессе выжига связки в заготовке у готового изделия остается высокая пористость. Таким образом, для получения изделия с высокой плотностью необходим шликер с минимальной концентрацией ВТС.

В качестве объекта исследования был выбран порошок, полученный химическим диспергированием сплава АК12. Из изучения этого материала известно, что он содержит 25% нефелина, имеющего высокие показатели диэлектрических потерь. Как было сказано ранее, данный порошок после химического диспергирования подвергали прокаливанию при 1350°C и измельчению в шаровой мельнице. Для определения примерно количества связующего необходимо было рассчитать удельную поверхность полученного порошка.

Рассчитывали удельную поверхность частиц одного грамма порошка:

$$S_{уд} = \frac{72500}{q} = \frac{72500}{3,99} = 18170 \text{ см}^2/\text{г} \quad (23)$$

где,  $q$  это плотность  $Al_2O_3$

Таким образом, удельная поверхность одного грамма порошка составляет 18700  $см^2$ .

Из литературных источников известно, что площадь поверхности молекулы олеиновой кислоты составляет 22 квадратных ангстрема, или  $22 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ . Отсюда можно рассчитать сколько молекул олеиновой кислоты требуется, чтобы занять площадь поверхности 1 грамма порошка Г00:

$$N = \frac{S_{уд}}{S} = \frac{18170}{22 \times 10^{-16}} = 8,26 \times 10^{18} \text{ молекул} \quad (24)$$

Теперь можно рассчитать, сколько нужно грамм олеиновой кислоты, чтобы покрыть монослоем 1 грамм порошка:

$$m = \frac{N \times M}{1 \text{ моль}} = \frac{8,26 \times 10^{18} \times 284,5}{6,02 \times 10^{23}} = 4 \times 10^{-3} \text{ г} \quad (25)$$

где,  $N$  – число молекул, чтобы покрыть площадь поверхности 1 грамма порошка монослоем ПАВ,  $M$  – молярная масса олеиновой кислоты.

Получается, чтобы покрыть монослоем 100 грамм порошка, необходимо в него внести 0,4 грамма олеиновой кислоты. Так как молярная масса и площадь поверхности стеариновой кислоты почти такая же, как и у олеиновой, то стеариновую кислоту можно использовать в том же соотношении.

Олеиновую кислоту в рассчитанном соотношении ввели в порошок АК12 методом сухого измельчения на шаровой мельнице. Порошок с добавленным в него ПАВ измельчали на шаровой мельнице в течение 3 часов. Соотношение порошок: мелющие тела составило 1:4. Само измельчение происходило в стальном барабане, футерованном изнутри корундовыми пластинами. В качестве мелющих тел использовали корундовые шары диаметром 12 мм. Скорость вращения барабана при измельчении составила 34 об/мин.

После измельчения и распределения олеиновой кислоты по поверхности частиц порошок просеяли через сито с размером ячеек 1 мм что бы удалить мелющие тела. Просеянный порошок сушили в сушильном шкафу в течении 2 – 3 часов при температуре 110 – 130°C. В процессе сушки выгорание олеиновой кислоты не происходило, так как температура выгорания ее выгорания больше 200°C (см. ГОСТ 7580-91. «Кислота олеиновая техническая. Технические условия»).

Таблица 4.2 –Результаты гранулометрического анализа измельченного порошка оксида алюминия

Содержание частиц, %	10	50	90
Размер частиц, мкм	<0,38	<2,13	<5,54

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что часть порошка имеет размер больше 100 мкм, поэтому порошок был просеян через сито с размером ячеек 0,100 мм что бы удалить крупную фракцию.

При определении гранулометрического состава измельченного порошка АК12 на лазерном дифрактометре оказалось, что удельная поверхность частиц составила  $72500 \text{ см}^2/\text{см}^3$ , а средний диаметр D90 5,54 мкм.

#### **4.2.2. Выбор технологического связующего (связка СВ-5)**

В процессе горячего прессования применяют термопластичные органические вещества в качестве связующих, которые могут многократно переходить из твердого в жидкое состояние и обратно при изменении температуры. К таким материалам относят парафин, воск, твердые жиры, асфальты и определенные виды смол.

Композиции связующих, разработанные П.О. Грибовским для создания литейных форм, состоят из термопластичной основы и добавления поверхностно-активных веществ. Парафин и его соединения с другими компонентами чаще всего выступают в роли основы, тогда как в качестве поверхностно-активных добавок используются олеиновая кислота, стеарин, пальмитин и другие, подбираемые с учетом характеристик порошка и основного связующего.

Выбор состава связки производят, исходя из основных требований, предъявляемых к свойствам литейных систем. Правильно выбранные составы технологических связок должны обеспечивать оптимальные свойства литейных систем при минимальной концентрации связки (литейную способность, вязкость, коэффициент упаковки, объемную усадку и т.д.)

Экспериментальные исследования различных связующих показывает, что изменение компонентов существенно изменяет свойства получаемых литейных систем. Результаты экспериментальных работ приведены в таблице 4.3.

Приведенные данные показывают, что добавки различных ПАВ оказывают различное действие на структуру и свойства связок и литейных

систем. Для исследованного порошка оптимальные результаты дают добавки пчелиного воска, затем стеарина и олеиновой кислоты.

Таблица 4.3 – Экспериментальные исследования связующих

Состав, % (по весу)						Кристаллическая основа материала (порошка)	Параметры системы		
парафин	церезин	галовакс	солидол	воск	канифоль		Количество связки, % (по весу)	Плотность упаковки	Предел прочности при изгибе
100	-	-	-	-	-	Клиноэнстатит (MgO*SiO <sub>2</sub> )	20,2	0,430	50,4
-	100	-	-	-	-		21,9	0,400	30,6
-	-	100	-	-	-		46,0	0,411	78,5
-	-	-	100	-	-		35,0	0,580	16,0
-	-	-	-	80	20		25,0	0,440	77,6
-	16	84	-	-	-		49,4	0,336	76,5
-	30	70	-	-	-		36,4	0,437	61,4
100	-	-	-	-	-	Корунд (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	37,1	0,276	23,3
-	100	-	-	-	-		28,5	0,356	60,1
-	-	100	-	-	-		46,0	0,254	62,0
-	-	-	100	-	-		24,0	-	-
-	-	-	-	80	20		25,0	0,443	70,3

На основе анализа литературы и проведенных экспериментов подобрали универсальные связующие, которые представлены в таблице 4.4.



Таблица 4.4 – Универсальные связующие

Инд екс связ ки	Состав связки, % (по весу)				Основные свойства связки			
	Пара фин	Олеин овая кислот а	Пчели ный воск	Стеари новая кислота	Темпер атура плавлен ия, °С	Вязк ость	Удель ный вес, г/см <sup>3</sup>	Объемн ая усадка при охлажд ении, %
СВ-1	95	5	-	-	50,8	0,75	0,89	11-14
СВ-2	97	-	-	2	51,6	0,63	0,89	11-14
СВ-3	94	-	6	-	51,4	0,85	0,89	11-14
СВ-4	91	3	6	-	51,0	0,80	0,89	11-14
СВ-5	88	-	12	-	52,1	0,78	0,90	11-14

Для подготовки шликера начинали с высушивания порошка до достижения стабильного веса в сушильном шкафу (модель SNOL 24/200), установив температуру в диапазоне 110-120°C с максимально разрешенным колебанием температуры в пределах  $\pm 5$  °С. Смешение парафина с воском осуществлялось в условиях водяной бани, где температура воды поддерживалась на уровне 90°C. В стальной стакан засыпали парафин, воск и олеиновую кислоту. По мере плавления парафина проводили равномерное перемешивание до тех пор, пока не образовывалась жидкая смесь. Согласно приведенным данным (таблица 5), были изготовлены все связующие, кроме СВ-2.

Приготовление шликера проводили также в стальном стакане, опущенном в водяную баню при температуре воды 90°C. При приготовлении шликера в стальной стакан засыпали 10% связки от массы порошка (80 г.). Порошок вводили порциями по 10 г. и одновременно проводили перемешивание. При образовании комьев дополнительно вводили по 1% масс

связующего до образования однородной массы. Ниже представлена таблица № 6 с количеством связки, которое необходимо для приготовления шликера.

Таблица 4.5 – Зависимость количества связки от массы порошка

№ шликера	Связующее	% содержания СВ в шликере 1, масс.
1	СВ-1	12
2	СВ-3	12
3	СВ-4	11
4	СВ-5	10

На основании проведенных экспериментов установлено, что наименьшим количеством связующего для порошков обладает шликер со связкой СВ-5.

#### 4.2.2. Приготовление шликера

Приготовление литьевого шликера проводили в стальном стакане из нержавеющей стали, опущенном в водяную баню при температуре воды 90°C. При приготовлении шликера использовали предварительно обработанный порошок. Связку засыпали в стальной стакан, массовая концентрация для шликера из порошка АК12 составила 10%. Порошок вводили порциями по 10–20 грамм и одновременно проводили перемешивание с помощью механической мешалки до образования жидкотекучей массы (шликер). На установке ЭКОН-УГШЛ приготовленный шликер отвакуумировали, т.к. иначе это может привести к образованию пор и раковин внутри и на поверхности изделия.

Режим вакуумирования шликера:

- Частота вращения активатора, 20 – 30 об/мин;
- Длительность вакуумирования 20 – 30 минут.

С помощью уравнения Стокса можно рассчитать скорость оседание частиц в шликере.

$$t = \frac{4\eta h}{g(q_m - q_c)d^2}, \quad (26)$$

где  $t$  – время оседания частицы порошка, с;

$\eta$  – динамическая вязкость среды, Па·с (для шликера 6 Па·С);

$h$  – высота столба жидкости, м (принимаем 10 см = 0,1 м);

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup> 99,8 м/с<sup>2</sup>);

$q_m$  – плотность материала, кг/м<sup>3</sup> (плотность оксида алюминия 3990 кг/м<sup>3</sup>);

$q_c$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup> (900 кг/м<sup>3</sup>).



Рисунок 4.7 – Внешний вид шликера при приготовлении на водяной бане

Таблица 4.5 – Зависимость скорости оседания от размера частиц

d, мкм	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t, мин	330229	82557	36692	20639	13209	9173	6739	5160	4077	33
t, ч	5500	1376	612	344	220	153	112	86	68	0,55

Так как после измельчения 90% частиц имеют размер не больше 5,5 мкм, то можно сделать вывод что рабочее время эксплуатации шликера составляет 153 ч.

#### **4.2.3. Исследование свойств шликеров**

Для шликера, приготовленного из порошка на основе сплава АК12 определили литейную способность и динамическую вязкость.

Литейная способность является комплексным показателем вязкости и скорости затвердевания литейного шликера. Чем меньше вязкость и скорость затвердевания, тем выше его литейная способность [102]. Литейную способность шликера определяли на установке для горячего шликерного литья под давлением с помощью прибора ПЛС-1 при температуре шликера 75°С и давлении формования 2,2 атм.

Результаты измерения литейной способности представлены на рисунке 20.

Динамическую вязкость шликеров определяли с помощью ротационного вискозиметра марки «Fungilab Premium R» при температуре шликера 80°С, шпиндель R6, скорость вращения шпинделя 100 об/мин. Результаты представлено на рисунке 4.8.

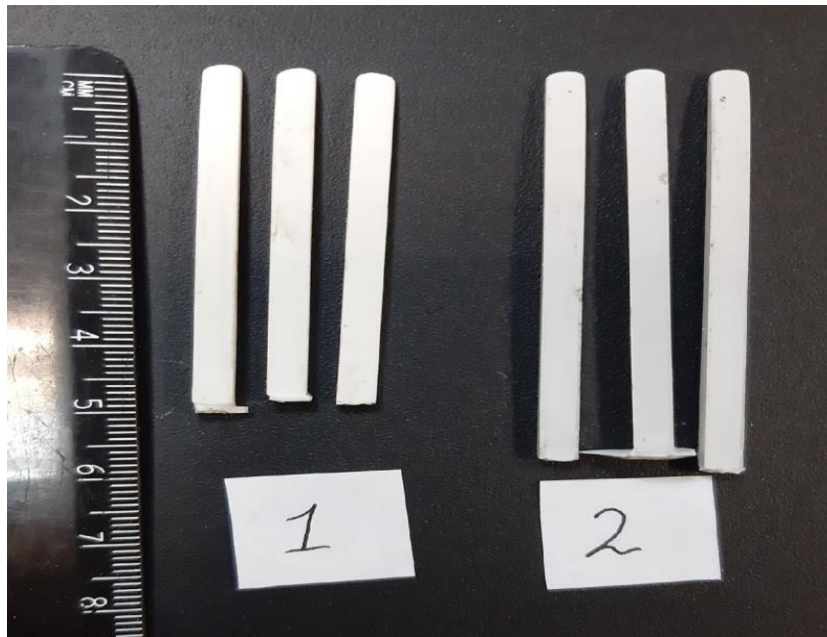


Рисунок 4.8 – Образцы застывшего шликера после определения его литейной способности (1 – шликер с концентрацией ВТС – 9% масс., 2 – шликер с концентрацией ВТС – 10% масс.).

Литейная способность шликера составила в среднем составила  $60 \pm 1,8$  мм.

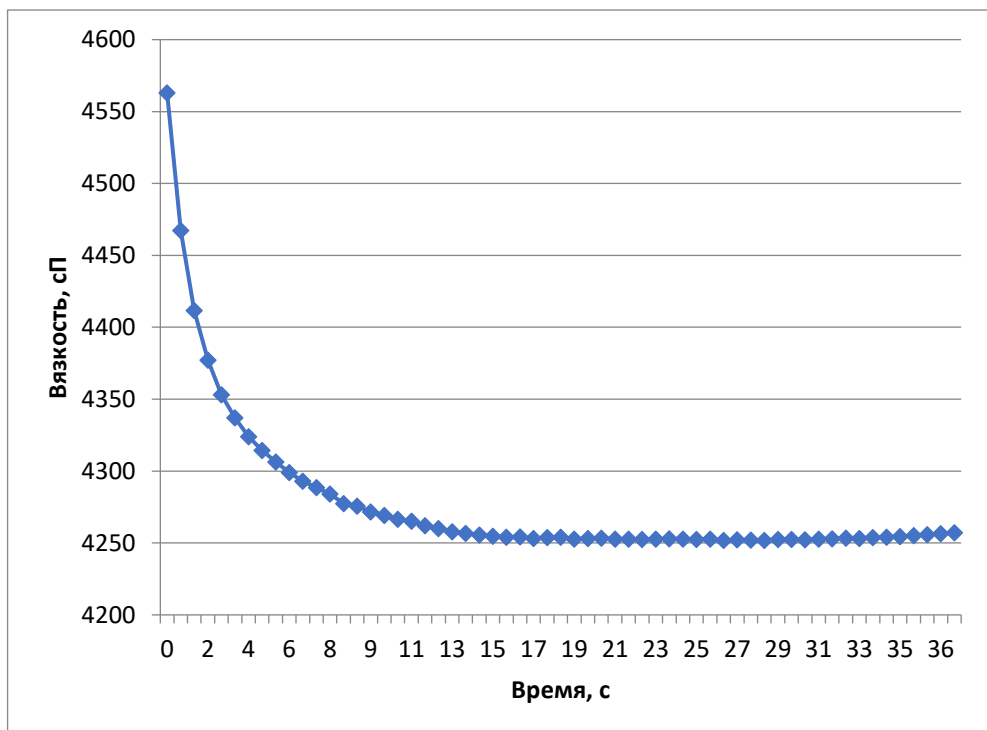


Рисунок 4.8 – Вязкость шликера из порошка АК12

#### 4.2.4. Формование заготовок методом горячего шликерного литья под давлением

Установка горячего шликерного литья ЭКОН-УГШЛ предназначена для формования заготовок керамических изделий из шликеров с использованием термопластичного связующего методом горячего шликерного литья под давлением. Она обеспечивает разогрев и термостатирование шликера в баке, разные режимы вакуумирования и перемешивания шликера, а также его подачу под регулируемым давлением в литьевую форму.



Рисунок 4.9 – Установка для горячего шликерного литья под давлением

Технологические параметры УГШЛ при формовании заготовок из шликеров на основе порошка Г00 и импортного порошка:

- Рабочая температура шликера, 74-76°C;
- Температура литника 74-76°C;
- Давление воздуха на поверхность шликера, 2,2атм;

В качестве образцов изготавливали цилиндрические образцы диаметром 13, 16 мм и высотой 13, 16 мм, пластины диаметром 23 мм (см. рис. 4.10).



Рисунок 4.10 – Отформованные образцы из порошка АК12

По методике в соответствии с ГОСТ 27800-93 (ИСО 806-76) «Глинозем. Метод определения потери массы при прокаливании» у полученных шликеров определили потерю массы при прокаливании при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Для шликера потеря массы при прокаливании составила  $9,1 \pm 0,1\%$ .

#### 4.2.5. Удаление временного технологического связующего

Чтобы изделия из-за быстрого нагрева ( $200-350^{\circ}\text{C}/\text{час}$ ) не деформировались и не разрушилось в процессе обжига, необходимо предварительно удалить временное технологическое связующее. Для удаления ВТС из заготовок производили термообработку в тиглях или капсулах в объеме засыпки из огнеупорного порошка Г00 с размером частиц не более 20 – 40 мкм. Заготовки располагали таким образом, чтобы толщины слоев засыпки между соседними заготовками в горизонтальных рядах, между рядами и дном тигля (капсуля) и между верхним рядом заготовок и верхом засыпки составляли не менее 5 – 7 толщин отливок. Установлено экспериментально, что достаточная степень удаления ВТС на основе парафина из заготовок образцов происходит в результате прокаливании в электрической печи сопротивления типа Лас по следующему режиму:

- 1 день: нагрев до  $70^{\circ}\text{C}$  за 8 часов, выдержка 1 час;

- 2 день: нагрев до 70 °С за 1 час, последующий нагрев до 100 °С за 7 часов, выдержка 1 час;

- 3 день: нагрев до 100 °С за 1 час, последующий нагрев до 200 °С за 7 часов, выдержка 1 час;

- 4 день: нагрев до 150 °С за 1 час, последующий нагрев до 300 °С за 7 часов, выдержка 1 час.

#### **4.2.6. Обжиг образцов после удаления ВТС**

Для получения прочной плотной керамики заготовки необходимо обжечь при температуре от 1500 – 1600°С [154].

После удаления ВТС часть образцов в виде дисков диаметром 22 мм и толщиной 3 мм, были обожжены в печи фирмы Naber при температуре 1500 – 1550°С. Режим обжига: нагрев со скоростью 250°С/час до 1530°С, выдержка 2 часа.

#### **4.3. Технология изготовления керамических материалов с помощью вибролитья**

С учетом прогресса в передовых отраслях промышленности функциональные керамические изделия становятся все более стоящими, и большинство технологических операций их производства связано с использованием высоких температур, что предполагает необходимость в огнеупорной керамической оснастке для синтезирования материалов и проведения процесса обжига.

При продолжительном воздействии высоких температур, сопровождающихся возможными резкими изменениями рабочих условий, огнеупорные материалы должны сохранять свои механические и химические характеристики неизменными, проявляя устойчивость к агрессивному влиянию расплавов (как стали, чугуна, так и стекла), атмосферы печей, шлаков и присутствующей пыли. Эти материалы должны сочетать в себе ряд



важнейших свойств, обуславливающих их эффективность при эксплуатации в условиях высоких температур, включая огнеупорность не менее 1580°C, сохранение механической прочности при рабочих температурах, высокую температуру начала деформации под воздействием нагрузки, стабильность объема, а также термическую и химическую устойчивость, способность к теплоизоляции и другие. В реальных условиях эксплуатации огнеупоры сталкиваются с одновременным влиянием множества факторов, что создает особенно сложные условия для их функционирования, и, соответственно, к их качеству предъявляются особо высокие требования.

Изучение опыта использования тепловых установок в разнообразных секторах промышленности позволяет выделить основные требования к материалам, предназначенным для производства крупногабаритных керамических изделий со сложным профилем:

- Открытая пористость должна быть минимальной, не превышая 20%, чтобы обеспечить достаточную плотность и прочность материала.

- Малый температурный коэффициент линейного расширения необходим для сохранения размерной стабильности изделий при изменениях температуры.

- Химическая устойчивость к агрессивным средам, включая кислоты, щелочи и другие химически активные вещества, обеспечивает долговечность изделий в сложных условиях.

- Высокая стойкость к температурным циклам (более 10 циклов) гарантирует сохранение целостности изделий при частых изменениях температуры.

Устойчивость к воздействию шлаков и расплавленных металлов достигается за счет использования химически инертных материалов, таких как оксид алюминия высокой чистоты (не менее 99,4%), что предотвращает химическое взаимодействие и разрушение материала.

Традиционно, что высокая стойкость огнеупоров к факторам рабочей среды в тепловом агрегате обеспечивается тем, что большая часть объема изделия составлена крупными (порядка единиц миллиметра) зернами огнеупорного материала, прошедшего высокотемпературную обработку, обычно не ниже предполагаемой температуры службы. В случае корундовых огнеупоров лучшие результаты испытаний и службы показывают огнеупоры на основе зерен из материала, прошедшего плавку в электродуговых печах.

Анализируя разнообразные подходы к укладке частиц, можно утверждать, что использование формовочной смеси, состоящей только из частиц одного размера, не позволяет добиться материалов с низкой пористостью. Напротив, мультифракционные составы, включающие в себя три и более разных размеров частиц, значительно способствуют формированию плотной упаковки в смеси, где крупные зерна дополняются тонкодисперсным связующим. Равномерное распределение разных фракций в составе смеси критично для создания однородных керамических материалов с постоянными характеристиками.

При изготовлении крупногабаритных изделий сложной формы, таких как тонкостенные тигли, широко используется метод вибрационного уплотнения из масс с небольшим содержанием влаги. Разнообразные виброплатформы и типы колебаний находят применение при формовании изделий для достижения оптимальной плотности и равномерности структуры полуфабрикатов.

При изготовлении таких материалов из мультифракционных составов производство часто сталкивается с большим количеством брака (до 60%), что связано со следующим. Крупная фракция оседает под действием силы тяжести, а мелкая фракция, наоборот, начинает под действием крупной стремиться в верхнюю часть пресс-формы. В результате вибрации заготовка имеет неравномерную плотность по объему и дефекты в виде микротрещин, пустот и т.д.

Согласно данным из научных исследований, материалы с равномерно распределенными по структуре микродефектами проявляют повышенную теплостойкость, так как наличие этих микродефектов препятствует распространению начавшихся тепловых трещин, тем самым способствуя увеличению срока службы изделий.

Формирование структуры керамических материалов можно контролировать, выбирая фракционный состав формовочной смеси и ее влажность, а также оптимизируя режимы термической обработки готовых изделий.

Метод вибрационного литья из водных масс применяли для изготовления цилиндрических круглодонных тиглей высотой 250 мм внутренним диаметром 200 мм с толщиной стенки 15 мм. В качестве основного материала использовали оксид алюминия в виде следующих фракций: 1) электрокорунд 0,5 – 3 мм, 2) электрокорунд меньше 0,5 мм, 3) глинозем реактивный табулярный (ГРТ) со средним размером частиц около 4 мкм.

Были приготовлены 15 формовочных смесей, состав которых представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Составы шихты для вибрационного литья

Пропорции		40-50-10	40-40-20	40-30-30	40-20-40	40-10-50
Номер массы		1	2	3	4	5
Фракции, г.	-3 +0,5	200	200	200	200	200
	-0,5 +0	250	200	150	100	50
	ГРТ	50	100	150	200	250
Пропорции		60-10-30	50-20-30	40-30-30	30-40-30	20-50-30
Номер массы		6	7	8	9	10
Фракции, г.	-3 +0,5	50	100	200	200	250
	-0,5 +0	50	100	150	250	300
	ГРТ	150	150	150	150	150
Пропорции		10-60-30	20-50-30	30-40-30	40-30-30	50-20-30

Пропорции		40-50-10	40-40-20	40-30-30	40-20-40	40-10-50
Номер массы		1	2	3	4	5
Номер массы		11	12	13	14	15
Фракции, г.	-3 +0,5	50	100	150	200	250
	-0,5 +0	300	250	200	150	100
	ГРТ	150	150	150	150	150

Для формирования заготовок использовали вибростол VIBR-X, создающий колебания с частотой 50 Гц и амплитудой 6 мм.

Для выбора оптимального соотношения фракций для каждого состава смеси после виброуплотнения определяли величины насыпной плотности и пустотности.

Насыпная плотность  $\rho_n$ , г/см<sup>3</sup> это отношение массы смеси к объему, полученного после виброуплотнения:

$$\rho_n = (m_{см}) / V_n, \quad (27)$$

где:

$m_{см}$  – масса смеси, г;

$V_n$  – среднеарифметическая величина объема смеси после, см<sup>3</sup>.

Пустотность П определяется как разница между объемом смеси после ее вибрационного уплотнения и совокупным объемом компактного электрокорунда и воды, использованной для смачивания, причем эта разница делится на общий объем компактного электрокорунда и воды:

$$П = (V_n - (V_k + V_v)) / (V_k + V_v) \cdot 100\%, \quad (28)$$

где:

$V_n$  – объем смеси после виброуплотнения, см<sup>3</sup>;

$V_k$  – объем плотного корунда, см<sup>3</sup> ;

$V_v$  – объем воды в смеси, см<sup>3</sup>;

Исходя из экспериментальных данных, оптимальные характеристики по насыпной плотности и пустотности демонстрируют смеси № 3 и 8, имеющие

фракционное соотношение 40-30-30, где 40% составляет крупная фракция (0,5 – 3 мм), 30% — средняя фракция (менее 0,5 мм), и еще 30% приходится на мелкофракционный наполнитель с средним размером частиц 4 мкм. В результате сушки при температуре 70°C около 50% изготовленных материалов имели брак в виде трещин, пустот и т.д.

Изучение фракционного соотношения 40-30-30 включало варьирование доли мелкофракционного наполнителя (средний размер частиц 4 мкм) из реактивного тонкодисперсного глинозема (ГРТ) в диапазоне от 24% до 28% от общего веса смеси, при этом содержание нанодисперсного технологического связующего в смеси корректировалось в пределах от 1% до 6% с шагом в 1%.

Для приготовления формовочной смеси использовали питьевую водопроводную воду, добавляемую в количестве от 8% до 10% к общей массе смеси.

Качественное перемешивание компонентов шихты достигалось с использованием планетарного смесителя по следующей схеме:

- в чашу смесителя первым загружался компонент среднего размера фракции (электрокорунд меньше 0,5 мм), затем добавлялись мелкодисперсные компоненты (ГРТ и нанодисперсное технологическое связующее на основе порошка В-1469), и в конце вводился крупнофракционный наполнитель (электрокорунд фракции 0,5 - 3 мм);

- добавление каждого компонента производилось в работающий смеситель без длительных пауз между загрузкой различных компонентов, не превышая 30 секунд;

- общее время для перемешивания составляло не более 3 минут, чтобы обеспечить равномерное распределение всех компонентов в смеси.

Визуальная оценка равномерности смешивания компонентов смеси проводилась на основе однородности распределения наименее представленного компонента в составе. Так как три основных элемента смеси имеют белый цвет, а нанодисперсное технологическое связующее,

выполненное на базе порошка В-1469, серое, контроль равномерности достигался путем проверки однородности окраски смеси в различных участках чаши смесителя.

В ходе эксперимента были выявлены следующие нюансы:

– При минимальном содержании связующего в 2%, смесь теряла пластичность, и, как следствие, образцы демонстрировали низкую технологическую прочность, разрушаясь при попытке извлечения из формы.

– Образцы, изготовленные из смеси с 4% связующего, содержали значительное количество воздушных включений, что, вероятно, было связано с повышенной вязкостью смеси, затрудняющей удаление воздуха в процессе формования.

– Использование смеси с 5% и 6% связующего приводило к появлению трещин на поверхности изделий после потери пластичности, что можно объяснить усадкой материала в процессе испарения влаги.

При использовании смеси с 3% связующего и 8% воды было замечено появление некоторого количества воздушных пузырей, а при увеличении доли воды до 10% происходило выделение на поверхность образцов мелкодисперсной фракции, что создавало препятствия для равномерного высыхания изделий и увеличивало риск появления трещин во время термообработки. Идеальное содержание воды для смешивания состава было определено на уровне 9%, что способствует более качественной подготовке шихты.

Важно отметить, что все тестовые образцы после потери пластичности и извлечения из формы демонстрировали недостаточную технологическую прочность. Однако, проведение принудительной сушки при температуре 70 °С в сушильном шкафу на протяжении 4 часов позволило значительно улучшить технологическую прочность образцов.

Экспериментальное исследование позволило оценить влияние доли нанодисперсного технологического связующего и объема воды, используемой

для приготовления формовочной смеси, на время схватывания этой смеси. Из результатов исследования следует, что наиболее подходящее содержание нанодисперсного связующего составило 3%.

Таким образом, для производства изделий рекомендуется использовать состав смеси с массовыми пропорциями следующих компонентов:

- крупнозернистый наполнитель (электрокорунд с размерами частиц от 0,5 до 3 мм) – 40%;
- мелкозернистый наполнитель (электрокорунд с размерами частиц менее 0,5 мм) – 30%;
- мелкодисперсная связка (реактивный тонкодисперсный глинозем, ГРТ) – 27%;
- нанодисперсное связующее на базе порошка В-1469 – 3%.

Оптимальное количество воды для затворения шихты составляет 9% сверх массы композиции.

Показатели уплотнения данной смеси, следующие: насыпная плотность  $\rho_n$  3,03 г/см<sup>3</sup> и пустотность П 3,8 %.

Температура спекания напрямую зависит от таких параметров, как размер частиц исходных порошков, их активность, условия проведения процесса спекания, а также вид и количество вводимых добавок. Размер частиц порошка корунда играет ключевую роль не только в определении температуры спекания, но и в возможности спекания корунда в целом. Максимальный размер частиц порошка  $Al_2O_3$  должен составлять 3–5 мкм. Для порошков  $Al_2O_3$  с размером частиц 1–2 мкм и без добавления каких-либо добавок температура спекания составляет 1700–1750°C, при этом достигается плотность 3,7 – 3,85 г/см<sup>3</sup>, что соответствует относительной плотности 0,94 – 0,96. В случае использования порошков с размером частиц 2 мкм, для достижения подобной плотности необходимо повышение температуры до 1750 – 1800°C, а при размере частиц около 5 мкм даже при температуре 1850°C достигается лишь плотность 0,82 – 0,84 от теоретической. Ультрадисперсные

и нанодисперсные порошки  $Al_2O_3$  обладают высокой поверхностной энергией и дефектностью кристаллической структуры, что делает их особенно активными. Использование таких порошков для изготовления корундовых прессовок позволяет достигать высокой плотности (0,95) уже при температуре  $1600^\circ C$  без значительного увеличения размера зерен.

Температурный диапазон спекания керамики, обогащенной оксидом алюминия, находится между  $1700$  и  $1850^\circ C$ , однако введение в состав массы добавок или использование микро- и нанодисперсных фракций позволяет снизить температуру спекания.

Для определения оптимального режима термической обработки из керамической массы методом вибрационного литья были изготовлены цилиндрические образцы размерами  $30$  мм в диаметре и высотой  $30$  мм. Образцы после формования подвергались естественной сушке на протяжении  $6$  часов непосредственно в форме и затем принудительной сушке в течение  $4$  часов все еще в форме. После этапа сушки образцы извлекали из формы, охлаждали и помещали в эксикатор на  $24$  часа для стабилизации состояния.

Дальнейшая обработка включала нагрев образцов в электропечи до  $350^\circ C$  с разной скоростью и выдержку в течение  $20$  минут для достижения равномерной температуры по всему объему образцов, что являлось подготовительным этапом перед высокотемпературным обжигом.

После процедуры обжига для анализа структуры по сечению экспериментальных образцов были подготовлены поперечные шлифы. В ходе исследования не было выявлено влияния скорости нагрева в диапазоне от  $300^\circ C$  до температуры спекания на структуру керамики.

Структура образцов, подвергнутых спеканию при температуре  $1500^\circ C$ , характеризуется равномерностью и наличием как крупных кристаллов, соответствующих исходным фракциям смеси, так и мелких кристаллов, сформированных из мелкодисперсной фракции. Границы между зернами четко выражены. В процессе создания шлифов было замечено выпадение



зерен из матрицы образцов, что указывает на недостаточную прочность взаимосвязи между зернами.

В образцах, спеченных при 1600°C, структура также равномерна и состоит из крупных и мелких кристаллов, произведенных из мелкодисперсной части смеси. Границы между зернами различимы слабо, а проблема выпадения зерен при изготовлении шлифов не наблюдалась, что свидетельствует о более высокой прочности связей между зернами. С увеличением времени выдержки наблюдалось незначительное увеличение доли мелкокристаллической структуры.

Структура образцов, подвергнутых спеканию при 1700°C, демонстрирует равномерность и состоит из как крупных, так и мелких кристаллов, последние из которых сформировались из мелкодисперсной фракции смеси. Заметно, что мелкокристаллическая составляющая в структуре материала при этой температуре спекания превышает таковую при 1600°C, при этом границы между зернами определяются с трудом.

На основании результатов экспериментального анализа можно предложить следующую схему термообработки:

– Начальный нагрев до 300°C следует проводить с температурной скоростью не выше 20°C/ч, синхронизируя процесс с печью.

– Процесс спекания рекомендуется осуществлять при минимальной температуре 1600°C, при этом скорость нагрева от 300°C до конечной температуры спекания не оказывает значительного воздействия на структурные характеристики материала.

– Время выдержки при температуре спекания должно быть не менее 1 часа, однако оно может корректироваться в зависимости от размеров изделия для достижения оптимальных результатов.

Вибрационным литьем изготовили две опытные партии тиглей выбранного фракционного состава, одна из которых содержала 3 %

нанодисперсной добавки порошка, полученного методом химического диспергирования алюминиевого сплава В-1469. Объем каждой партии 10 шт.

В случае партии тиглей из массы без нанодисперсной добавки наблюдалось следующее. В результате вибрации формовочной смеси в течение примерно 90 с, мелкая фракция всплывает на поверхность, в результате чего образуются пустоты, трещины, разноплотность; доля брака после формования 30%. Также большое количество дефектов появляется после обжига, такие как трещины, пустоты, разноплотность по объему; доля брака после обжига 60%. При испытании на термостойкость (1000°С – вода) около 50% изделий не проходили 5 циклов термоциклирования. Образцы разрушались, либо возникала трещина больше 10% размера тигля.

В случае применения 3 % нанодисперсной добавки порошка, полученного методом химического диспергирования алюминиевого сплава В-1469, общая доля брака составила 5%, термостойкость тиглей составила не менее 15 термоциклов.

## **Глава 5. Изучение фазового состава, структуры и физико-механических свойств разрабатываемого материала**

### **5.1. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка АК12, полученного химическим диспергированием литого сплава**

Анализ поверхности изломов образцов (изломы получены после испытаний образцов на маятниковом копре).

Структура поверхности излома представлена высокоплотными зернами пластинчатой формы (1-10 мкм), содержащими субмикронные поры. В данной структуре зафиксированы также межзеренные поры (рис. 5.1., 5.2.), размер которых сопоставим с размерами зерен. Таким образом, данная структура характеризуется бимодальным распределением пор по размерам (так называемая "бимодальная пористость").

Пластинчатая форма частиц, в данном случае, обусловлена разрушением сферолитов при измельчении спека (после термообработки гидроксида - 1350 °С, 1 час) с целью получения пресспорошка. Преимущественное разрушение сферолитов связано, вероятно, с действием внутренних напряжений вследствие неоднородного фазового состава (в спеке, помимо основной фазы - оксида алюминия, может синтезироваться муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , к.т.р. основной фазы и муллита - отличны).

Отличие структуры образца 3 (от структур образцов 1 и 2) связано с чрезвычайно высокой активностью к спеканию порошка, полученного разложением силумина щелочью. Энергия активации процесса спекания прессовок из такого порошка (для достижения необходимой плотности) существенно ниже, по сравнению с таковой для прессовок из других 2-х порошков.

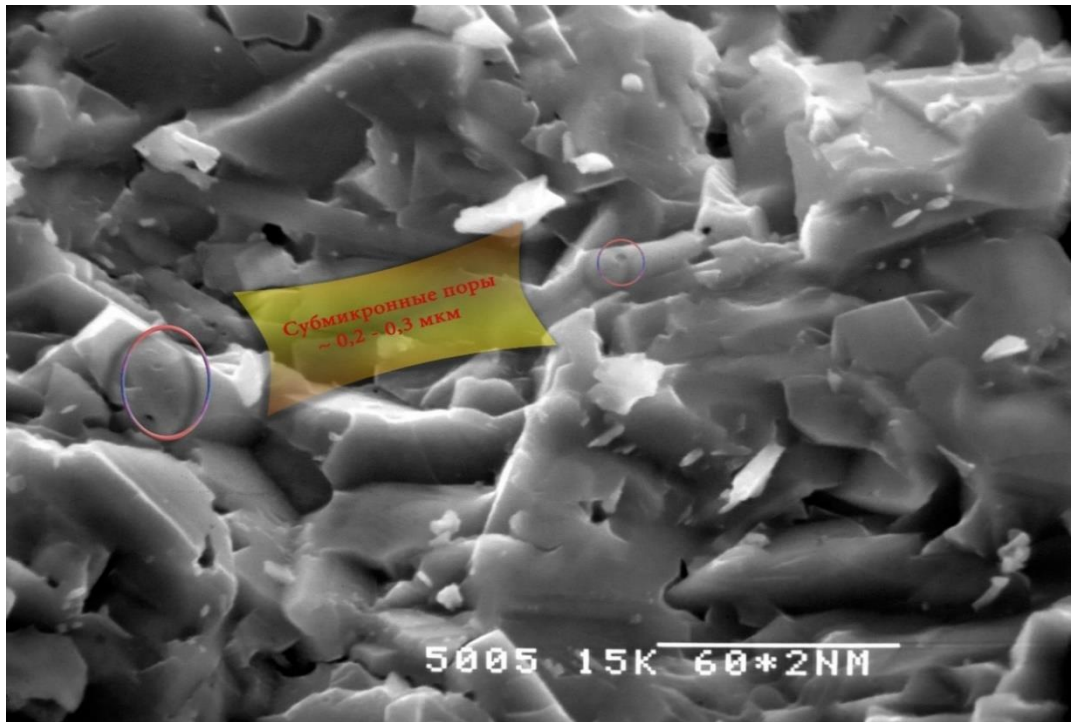


Рисунок 5.1 – Структура керамического образца после излома из порошка АК12 (длина линии–метки 60 мкм)

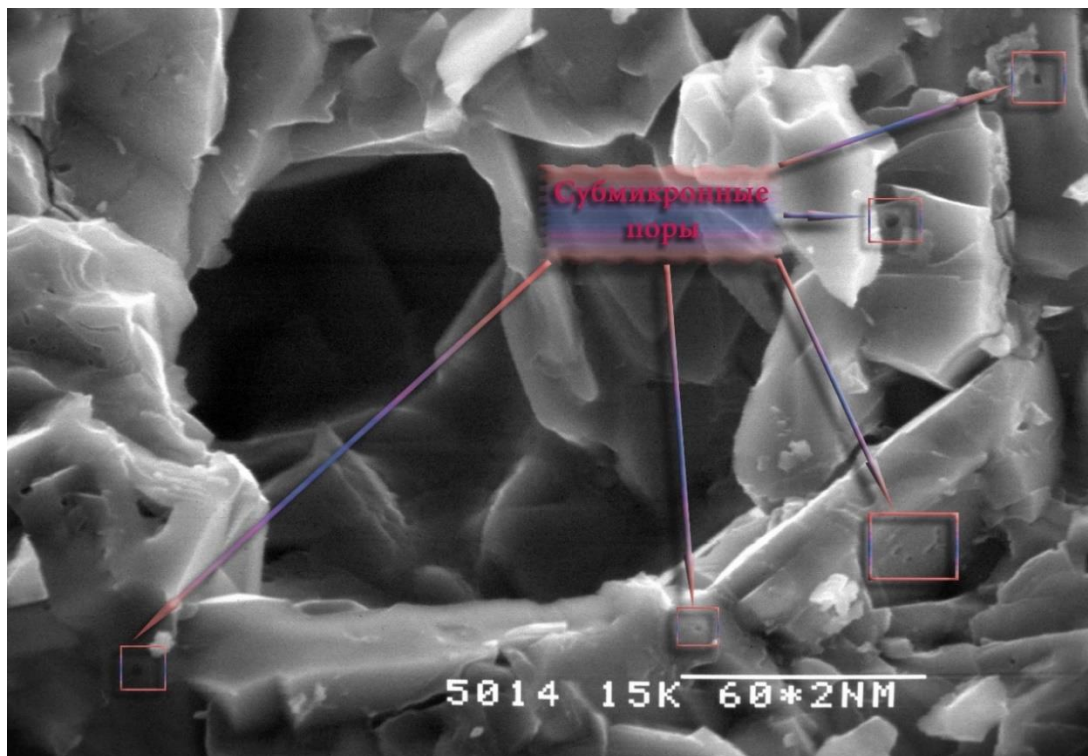


Рисунок 5.2 – Структура керамического образца из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12 (длина линии–метки 60 мкм)

Интересным и новым является образование натрий-алюмосиликатного соединения (нефелина) в составе спеченного образца, полученного из гидроксида при разложении силумина щелочью. Несмотря на то, что основной кристаллической фазой является альфа корунд роль новой фазы может быть очень значительной. Роль этой фазы аналогична роли оксида магния в промышленном алюмооксидном материале - ГЛМК. Она сдерживает рост кристаллов основной фазы - альфа корунда вследствие собирательной рекристаллизации при спекании. Эта фаза, судя по полученным результатам, равномерно распределена по границам зерен альфа-корунда, вследствие чего понижает поверхностную энергию этих границ.

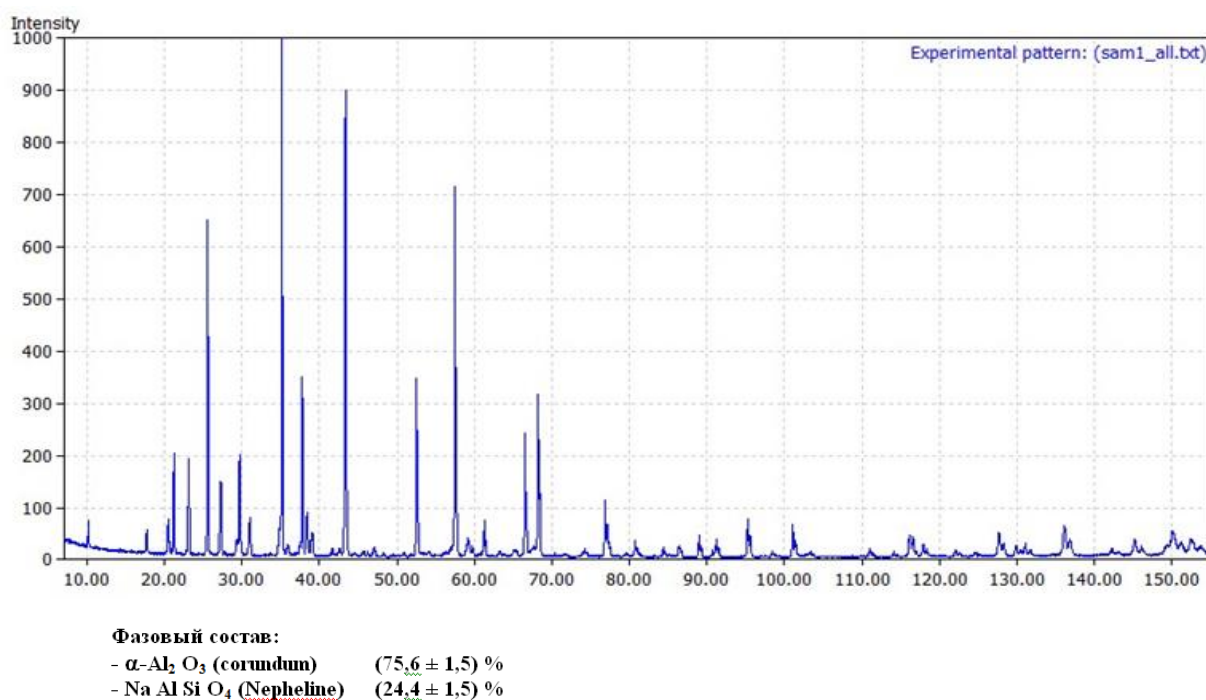


Рисунок 5.3 – Дифрактограмма образца керамического материала из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12

Легирующий элемент входящий в состав исходного сплава и взяв его в качестве объекта исследования, мы предполагали, что возможное влияние кремния будет заключаться не только в ускорении выделения водорода, но и в его участии в формировании структуры и свойств. Предполагалось синтезировать нефелин (его  $T_{пл} = 1200^{\circ}\text{C}$ ) с целью обеспечения зонального

спекания с участием жидкой фазы. Эта жидкая фаза способна «залечивать» субмикронные поверхностные дефекты на зернах корунда, а также способствовать снижению роста зерен корунда в процессе собирательной рекристаллизации (зернограничная фаза понижает поверхностную энергию зерен).

Химизм синтеза нефелина [155, 156] при термообработке гидроксида на воздухе (при 1350°C) и при спекании прессовки (1500°C), описывается следующей реакцией:



Al и Si – компоненты, входящие в состав сплава,

NaOH – остаточное количество щелочи в гидроксиде («следы»),

O<sub>2</sub> – кислород воздуха.

В соответствии с этой реакцией, для синтеза нефелина требуется обеспечить соотношение массы щелочи (на сухой остаток вещества) к алюминию -1,54 (29), а к кремнию – 1,43 (30).

Механизм процесса зонального спекания с участием жидкой фазы сводится, по-видимому, к следующему.

На начальном этапе (после термообработки осадка гидроксида при 1350°C, 1 час), наряду с оксидом алюминия, образуется метасиликат натрия - Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, который плавится при температуре - 1089°C. На этом этапе может также частично формироваться и нефелин.

На этапе спекания прессовки происходит насыщение расплава метасиликата натрия ионами Al<sup>+3</sup> (из зерен корунда) до образования в расплаве нефелина:



При охлаждении расплав нефелина кристаллизуется в гексагональной сингонии, соответствующей кристаллической структуре альфа-корунда [157].

Таким образом, строго говоря, получаемый материал относится к классу композитов «керамика-керамика» - «корунд – нефелин» (корунд – матричная

фаза). Тип связи в этом композите между матричной фазой и нефелином – адгезионный.

На основании анализа поверхности излома образца (рис. 5.2.) и данных РФА можно описать следующий механизм зонального спекания [158, 159], обеспечивающий образование "бимодальной пористости" (рис.5.4).

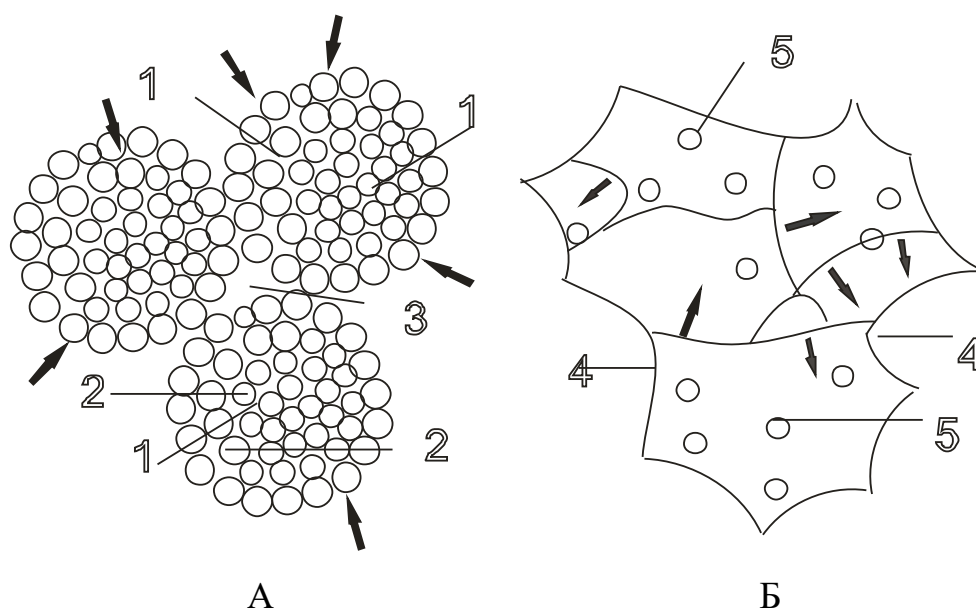


Рисунок 5.4 – Схема зонального спекания

<p>А. Структура прессовки до спекания</p> <p>1. Наноразмерные частицы порошка</p> <p>2. Агломераты из наноразмерных частиц</p> <p>3. Межагломератная пора (Стрелки показывают направление сжатия агломератов в процессе усадки при спекании)</p>	<p>Б. Структура спекенного материала</p> <p>4. Зерна</p> <p>5. Внутрезеренные субмикронные поры</p> <p>6. Межзеренная закрытая пора (Стрелками показаны направления миграции межзеренных границ во время собирательной рекристаллизации)</p>
--	--

Наночастицы исходного порошка образуют агломераты (2) вследствие действия между ними адгезионных сил. В процессе спекания, в результате усадки, происходит преимущественное сжатие внутрь объема каждого агломерата и отрыв в местах стыков агломератов с образованием межагломератных пор.

При этом, вследствие высокой удельной поверхности агломератов и кривизны поверхности наночастиц, активно происходит собирательная рекристаллизация. В процессе ее протекания агломераты превращаются в зерна (5), содержащие внутризеренные субмикронные поры (наличие таких пор связано с колебанием плотности укладки наночастиц в объеме агломератов, вследствие чего имеет место "отрыв" по границам областей неодинаковой плотности - аналогично образованию межагломератных пор).

Образование межзеренных замкнутых пор в спеченном материале объясняется "захлопыванием" межагломератных пор при движении межзеренных границ вследствие собирательной рекристаллизации. Предложенный механизм согласуется с традиционной теорией твердофазового спекания Френкеля-Пинеса.

Формирование натрий-алюмосиликатного соединения (нефелина) в спеченном продукте, синтезированном из гидроксида при воздействии щелочи на силумин, представляет собой новаторский аспект, несмотря на преобладание альфа-корунда в качестве основной кристаллической фазы. Значимость вновь образованной фазы может быть сопоставима с влиянием оксида магния в традиционных алюмооксидных материалах, таких как ГЛМК, поскольку она ограничивает увеличение размеров кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за счет процессов собирательной рекристаллизации во время спекания, а распределение этой фазы вдоль границ зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  способствует снижению поверхностной энергии данных границ.

Излом образца керамики изготовленного и отформованного горячем шликерным литьем представляет собой плотноспеченную структуру (рис. 5.5 – 5.7.), которая представлена высокоплотными зернами пластинчатой формы (1-15 мкм), содержащими субмикронные поры.



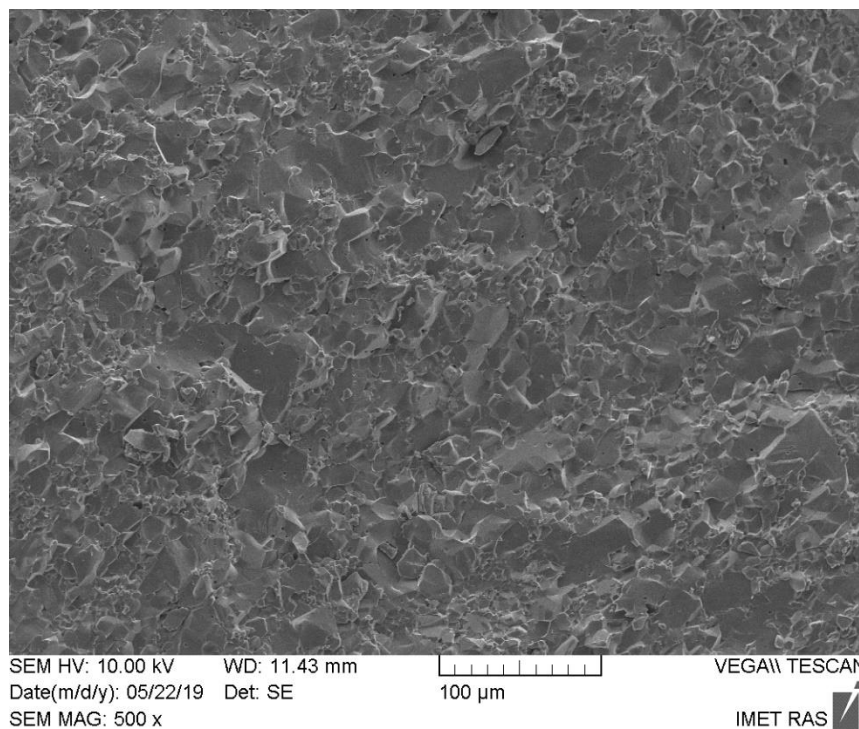


Рисунок 5.5 – Структура керамического образца (ГШЛ) из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12 (длина линии–метки 100 мкм)

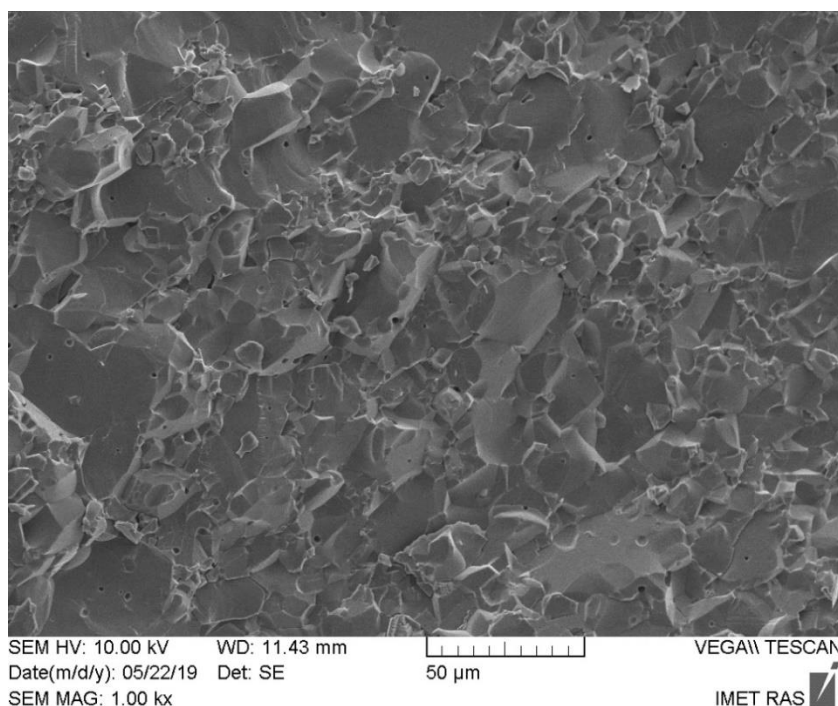


Рисунок 5.6 – Структура керамического образца (ГШЛ) из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12 (длина линии–метки 50 мкм)

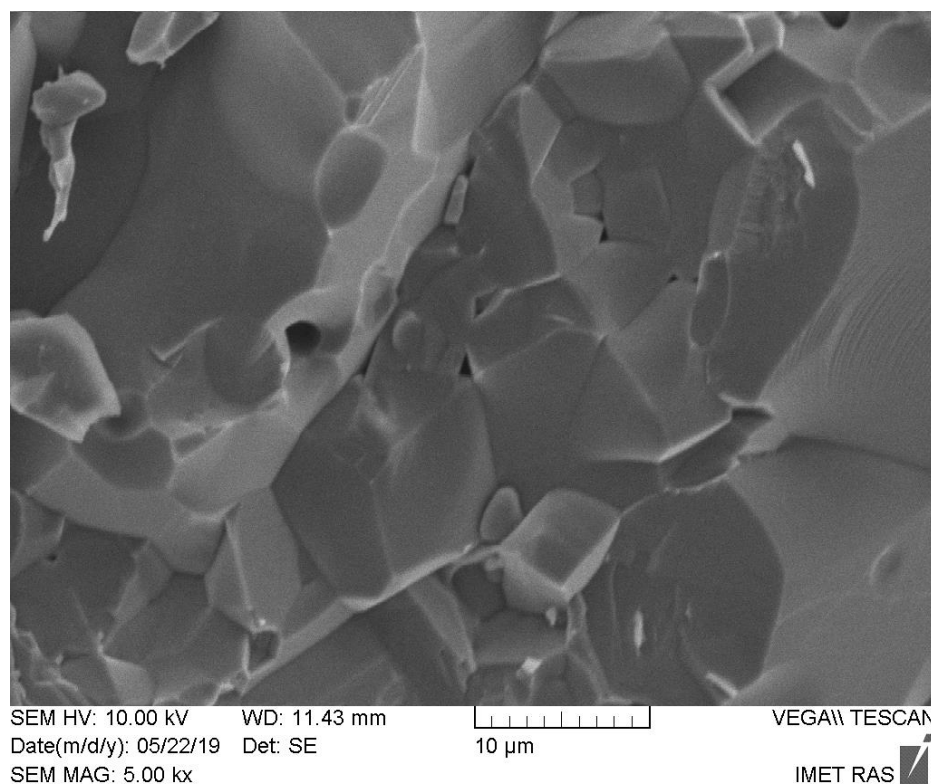


Рисунок 5.7 – Структура керамического образца (ГШЛ) из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12 (длина линии–метки 10 мкм)

На основе анализа микроструктуры, можно сделать вывод, что у образца, полученного из АК12 шликерным литьем, получилась более плотная структура, чем у образца, полученного из такого же порошка, но отформованного полусухим прессованием. Аномальная плотность образцов полученных ГШЛ достигается за счет нескольких факторов: вакуумирования порошка во время приготовления шликера, количество ВТС, которое составляет 10% масс. Плотность полуфабриката составляет 3,9 г/см<sup>3</sup>.

Для проверки наличия каких-либо примесей, у полученных образцов был определен элементный состав. Результаты предоставлены на рисунке 5.8 – 5.9 и таблицы 5.2. Испытания проводили на растровом электронном микроскопе с приставкой для рентгеноспектрального анализа.

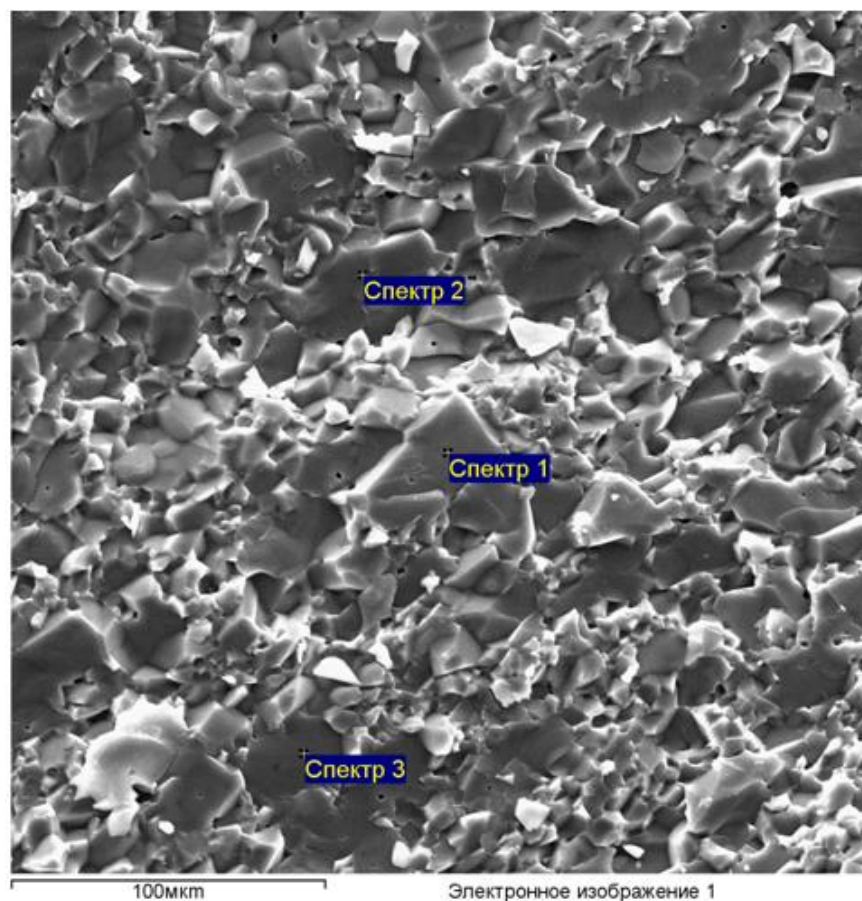
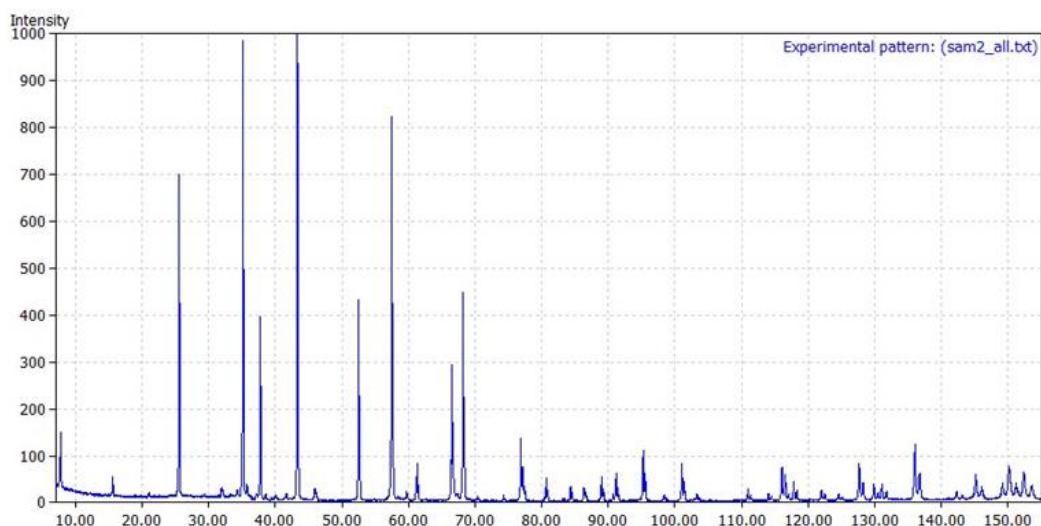


Рисунок 5.8 – Рентгеноспектральный анализ образца (ГШЛ) из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12.

Таблица 5.2 - Элементный состав образца из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12

Спектр	O, масс %	Al, масс %	Итог, масс %
Спектр 1	44.84	55.16	100.00
Спектр 2	39.44	60.56	100.00
Спектр 3	40.60	59.40	100.00
Среднее	41.63	58.37	100.00
Станд.отклонение	2.84	2.84	
Макс.	44.84	60.56	
Мин.	39.44	55.16	



**Фазовый состав:**  
 -  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundium) (97,4 ± 1,5) %  
 - Unknown (2,6 ± 1,5) %

Рисунок 5.9 – Дифрактограмма образца керамического материала (ГШЛ) из порошка полученного химическим диспергированием силумина АК12

На основе данных с рентгеноспектрального и РФА анализа можно сделать вывод, что никаких примесей в образцы не было обнаружено и можно утверждать, что материал состоит на 99% из оксида алюминия. Интересным и новым является, что материал, изготовленный различными методами формования, отличается не только структурой, но и фазовым составом.

## 5.2. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка В-1469, полученного химическим диспергированием литого сплава

Структура образцов керамики, изготовленных из порошковой основы В-1469, преобладание наблюдается у пластинчатых фрагментов, большей частью имеющих форму шестиугольника или многоугольника.

В спеченных образцах керамики, изображенных на рисунке 5.10, присутствует структура, сформированная из пластинок и их агломератов,

которые при спекании объединяются между собой, оставляя между собой пустоты и формируя, как предполагается, сеть каналов и пор, обеспечивающую материалу высокую степень пористости и, соответственно, легкость. Эта структурная особенность способствует не только уменьшению веса керамического изделия, но и улучшению его тепло- и звукоизоляционных свойств.

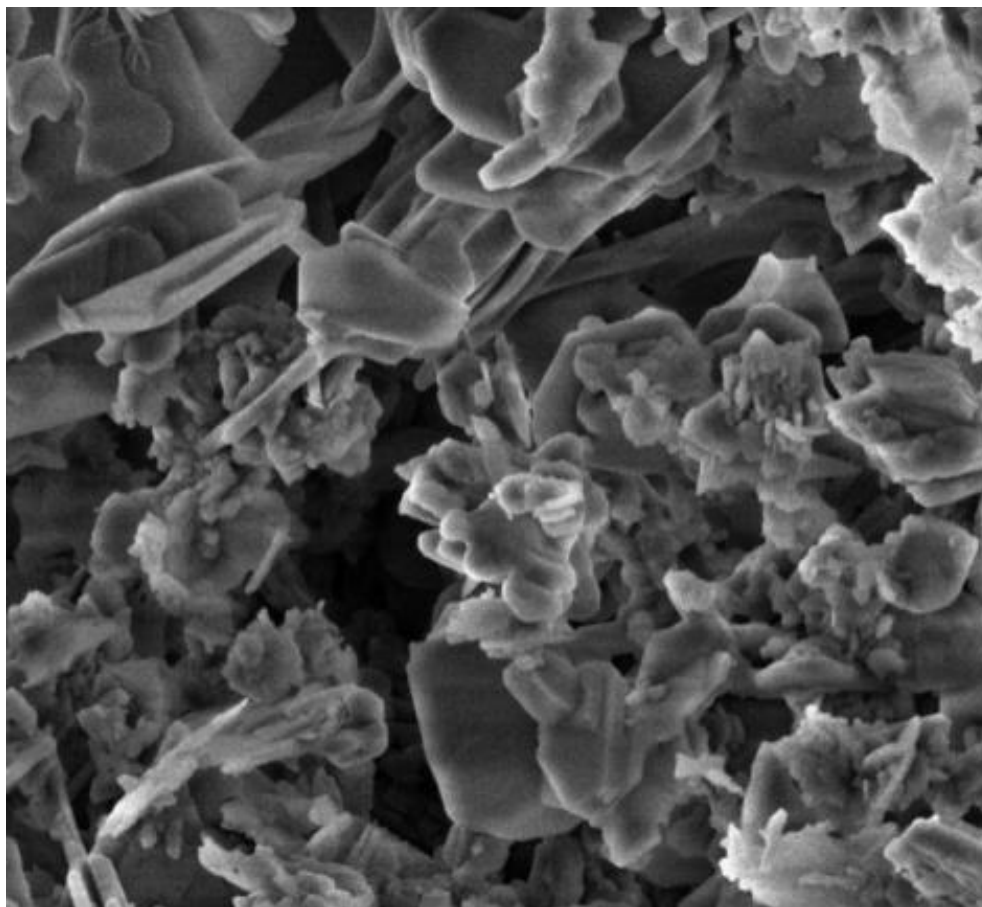


Рисунок 5.10 – Микроструктура образца керамики после обжига при 1500°C из порошка на основе сплава В-1469

Созданная таким образом структура с системой взаимосвязанных пор и каналов микрометрического размера предположительно обладает способностью к снижению термических напряжений в условиях быстрых температурных циклов нагрева и охлаждения, к эффективному рассеиванию тепла, а еще к очистке газообразных и жидких сред.

Фазовый состав керамического образца из В-1469 приведен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты рентгенофазового анализа образца керамики после обжига

№	Фаза	Тип структуры	Содержание (%)
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Корунд	42
2	$\text{Al}_{2.667}\text{O}_4 - \sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Шпинель	35
3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Хиббонит	18
4	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	Дяодаоит	5

Полученное распределение фаз по сечению образца приведено на рисунке 5.11.

Таблица 5.4 – Сравнение результатов химического и фазового анализа образца керамики на основе порошка гидроксида алюминия, полученного из сплава В– 1469.

Обнаруженные фазы	Обнаруженные химические элементы
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_{2.667}\text{O}_4 - \sigma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}, \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	Na, Ca, O, Al

В рассматриваемой модели прочностных характеристик пористой структуры материал образован твердыми фрагментами корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющими форму пластин, каждая из которых ограждена слоем хиббонита  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , при этом укрепление всей системы достигается за счет шпинельной фазы  $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4 - \sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , переходящей в жидкое состояние при температуре спекания и создающей прочное соединение для твердых пластин, присутствуют также элементы дяодаоита  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , окруженные хиббонитом.

Полученная структура материала, состоящая из системы сообщающихся пор и каналов микронного сечения, способна к обеспечению значительной релаксации термических напряжений при высокоскоростных циклах «нагрев–охлаждение», к эффективному рассеянию теплового потока, а

также к фильтрации газовых и жидких сред. Схематически структура материала изображена на рисунке 5.12.

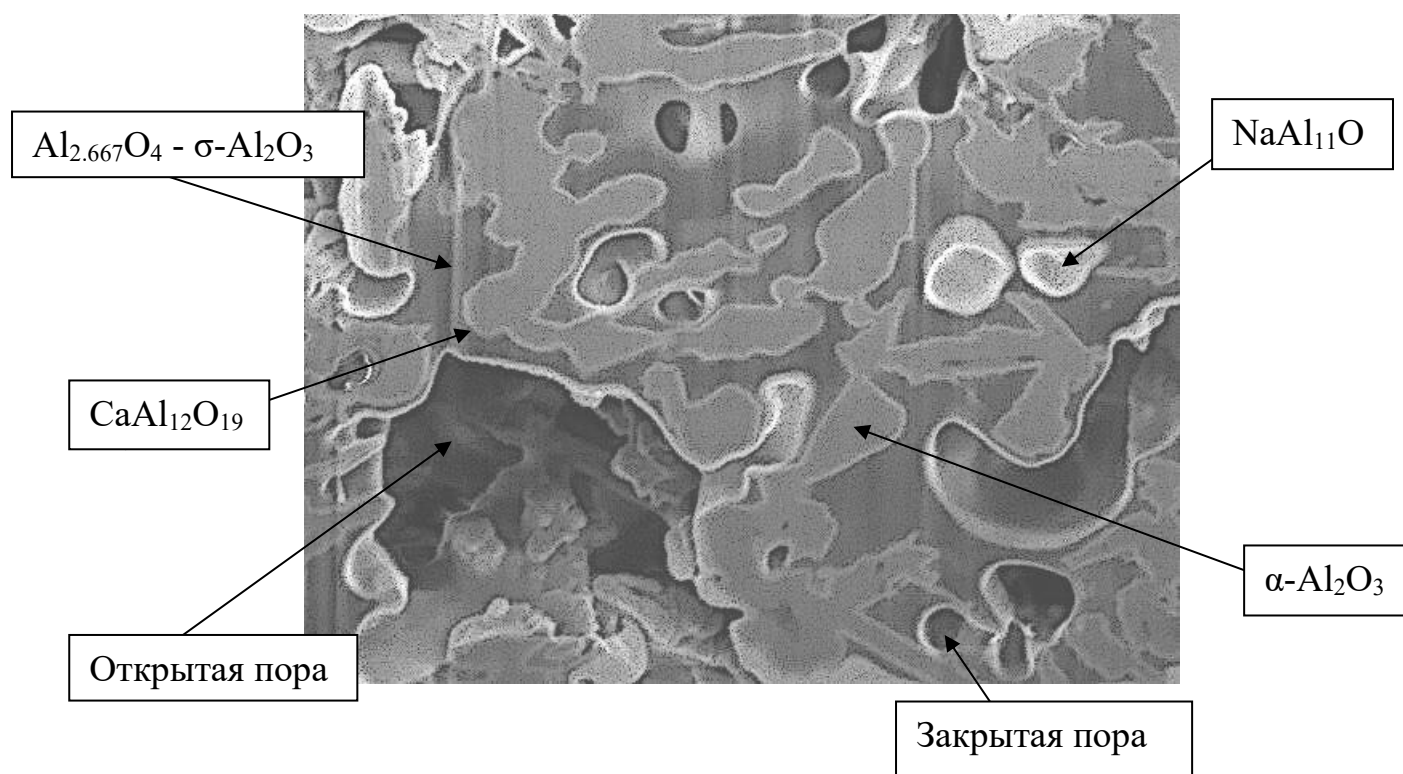


Рисунок 5.11 – Распределение фаз по поверхности образца из В-1469 (увеличение X8000)

Полученная структура материала, состоящая из системы сообщающихся пор и каналов микронного сечения, способна к обеспечению значительной релаксации термических напряжений при высокоскоростных циклах «нагрев–охлаждение», к эффективному рассеянию теплового потока, а также к фильтрации газовых и жидких сред. Схематически структура материала изображена на рисунке 5.12.

Наличие высокой доли порового пространства, состоящего из системы сообщающихся микронных пор через микронные каналы, также связано с непрерывным протеканием процесса газовой выделению из спекаемых образцов в течение всего времени спекания. Размеры образующихся в результате газовой выделению микронных пор превышают некоторый критический размер, при котором возможно их диффузионное залечивание.

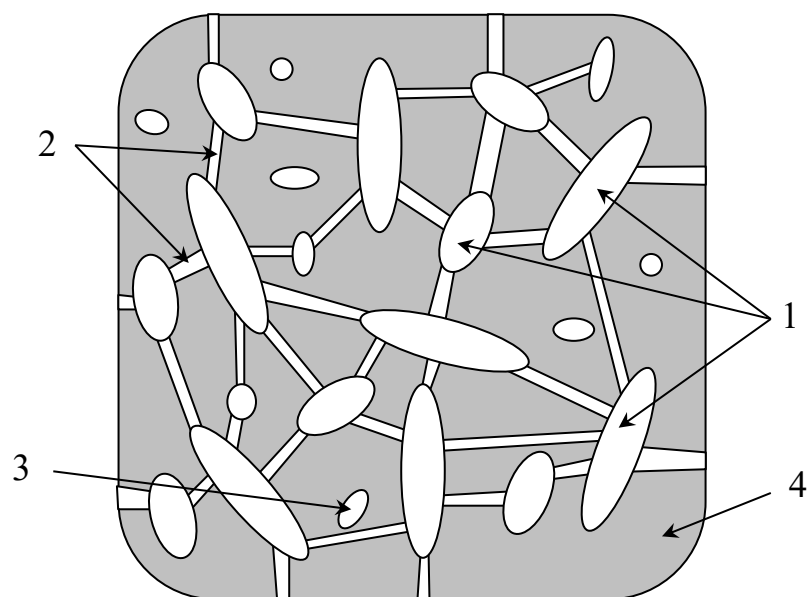


Рисунок 5.12 – Схематическое представление структуры спеченного материала, изготовленного из продукта химического диспергирования сплава Al-Li (1,5% масс.) (структура материала типа 4). 1 – система открытых сообщающихся пор через каналы 2 (поры и каналы микронного сечения); 3 – закрытые поры; 4 – мелкозернистая (матричная) составляющая материала.

Наличие высокой доли порового пространства, состоящего из системы сообщающихся микронных пор через микронные каналы, также связано с непрерывным протеканием процесса газовой выделению из спекаемых образцов в течение всего времени спекания. Размеры образующихся в результате газовой выделению микронных пор превышают некоторый критический размер, при котором возможно их диффузионное залечивание.

Наиболее очевидным объяснением природы пористости является образование пор в следствие сложной укладки частиц.

Структура рассматриваемого материала приведена на рисунке 5.13. На приведенном изображении очевидно наличие как более крупных, так и мелких частичек. Крупные пластины образуют каркас всей структуры, по которому



хаотически распределены мелкие частички. Очевидно наличие обширного пористого пространства.

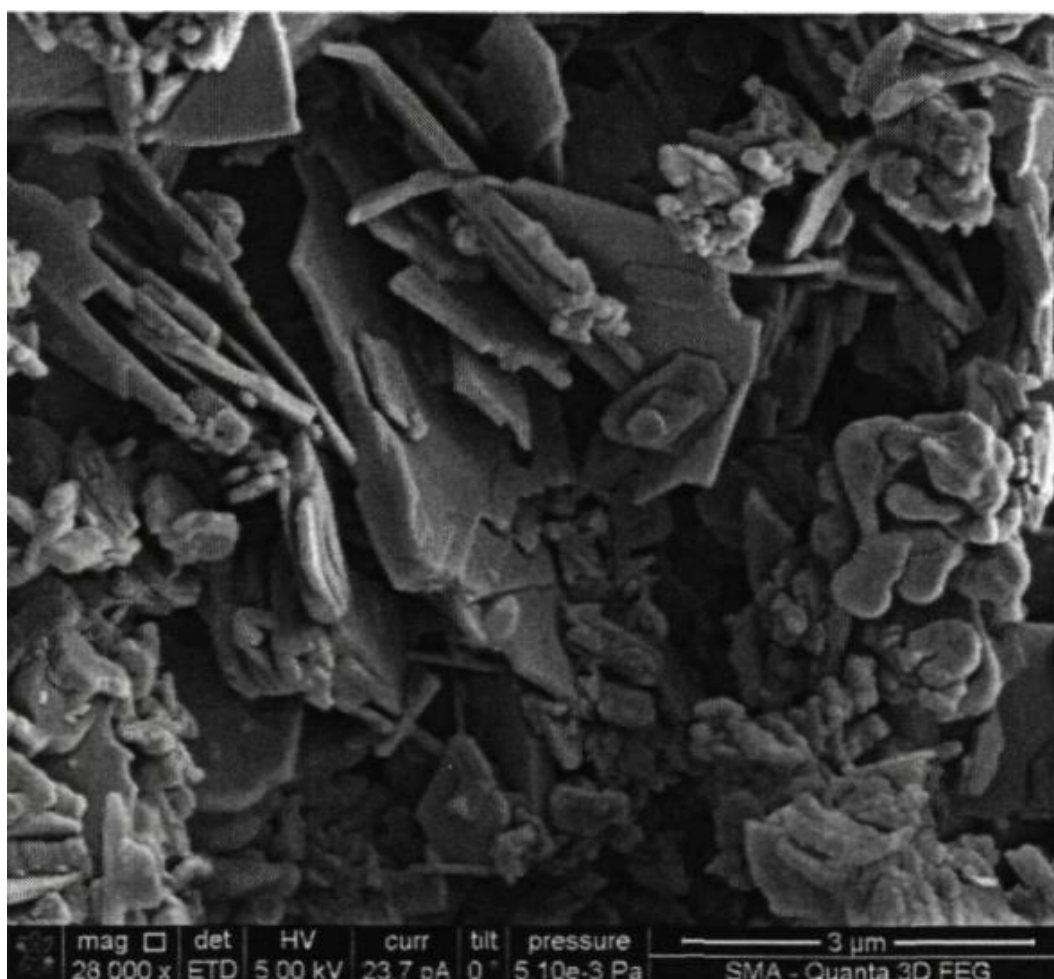


Рисунок 5.13 – Структура керамического образца из порошка полученного химическим диспергированием В-1469 (длина линии–метки 3 мкм)

### **5.3. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка Al-Mo, полученного химическим диспергированием литого сплава**

Результаты РФА представлены в таблицах 5.5 – 5.6 размеры ОКР кристаллических фаз, а также на рисунках 7 - 9. Как видно, основными кристаллическими фазами, составляющими порошковую пробу Al-Mo,

являются – гиббсит ( $\alpha - Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ) и байерит ( $\beta - Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ ) при значительном превалировании гиббсита (54%). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для байерита составляет 43 нм, для гиббсита – 41 нм. Также была обнаружена фаза - кальцит, но его количество от общего объема составляет 1%. Интересным и новым является то, что в исходном сплаве содержится 10% масс. ванадия, но РФА не определяет присутствие фаз с ванадием, что можно объяснить их аморфностью.

Дифференциально - термический анализ порошка, полученного после термообработки порошка гидроксида алюминия с молибдатом кальция (повелит), показал, что разложение гидроксида алюминия и молибдата кальция происходит в несколько стадий: в температурном интервале от 300°C эндотермический эффект соответствует удалению кристаллизационной воды. При дальнейшем нагревании происходит более глубокое разложение соединения с выделением активного кислорода и углекислого газа, при 300-550°C наблюдается небольшой эндоэффект, который связан с окончанием выделения кислорода и воды. В интервале температур 750 - 850°C происходит полное разложение соединения, и кристаллизация молибдата кальция без четко выраженных энергетических эффектов по данным ДТА. Общая потеря массы составляет 43%.

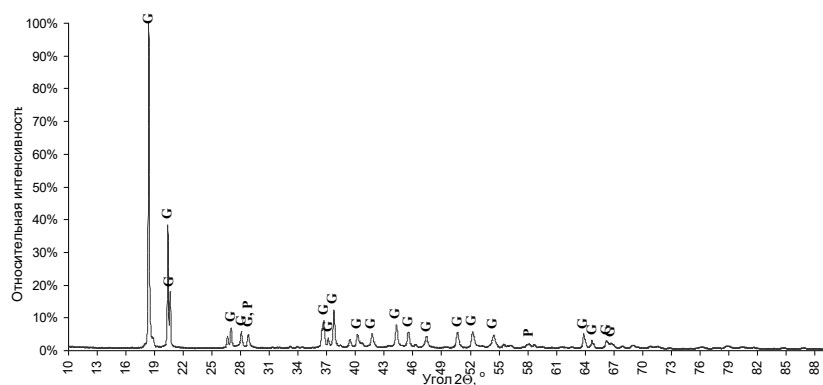


Рисунок 5.14 – Дифрактограмма порошка полученного химическим диспергированием сплава Al-Mo

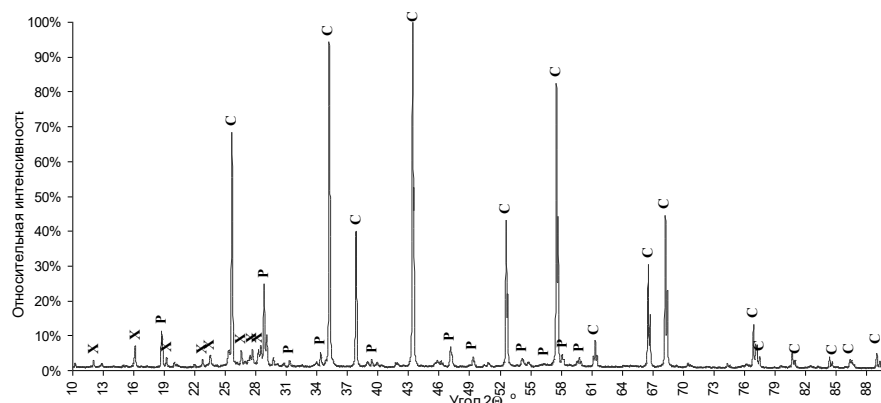


Рисунок 5.15 – Дифрактограмма порошка полученного химическим диспергированием сплава Al-Mo после термообработки на 1350°C Al-Mo

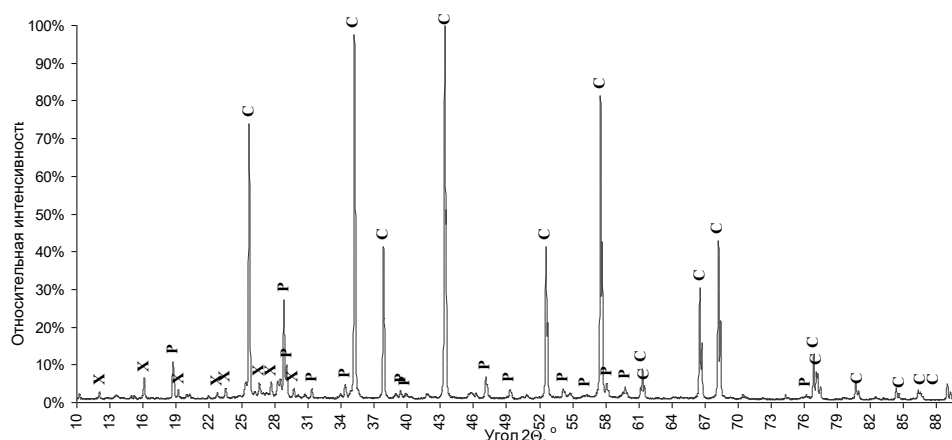


Рисунок 5.16 – Дифрактограмма образца керамики Al-Mo

Таблица 5.5 – Фазовый состав порошков Al-Mo, масс. %

Фаза	Формула	Порошок Al-10Mo	Порошок T=1350°C Al-10Mo	Керамика Al-10Mo
Unknown	-	1%	7%	7%
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	98%		
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		89%	90%
Повеллит	CaMoO <sub>4</sub>	1%	4%	4%

Таблица 5.6 – Размеры ОКР кристаллических фаз Al-Mo, нм

Фаза	Формула	Порошок Al-10Mo	Порошок T=1350°C Al-10Mo	Керамика Al-10Mo
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>	86		
Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240.3	211
Повеллит	CaMoO <sub>4</sub>	33	92.5	85

Гидроксид алюминия кристаллизуется, в основном, в форме гиббсита ( $N_p = 1,586 - 1,587$ ), что согласуется с данными РФА (таблица 5.5). Частицы порошка агломерированы, агломераты характеризуются формой, близкой к сферической, и имеют «радиально-лучевое строение». Габитус кристаллов, составляющих сферические частицы – призматический. Преобладающий размер агломератов – 50-80 мкм, размеры призматических кристаллов укладываются в интервал 8-15 мкм (60% об) и 15-40 мкм (40% об).

Результаты электронной микроскопии порошков (рис. 5.17) и керамики (рис. 5.18, 5.19), показывающие форму, размеры агломератов и кристаллов, их слагающих, позволяют сделать предположение об отличной кинетике химической реакции взаимодействия алюминиевого сплава с молибденом и с водным раствором едкого натра. Эти реакции являются экзотермическими, выделяющееся тепло способствует нагреву реакционного объема и укрупнению частиц осаждаемого гидроксида вследствие рекристаллизации. Это определяет более высокую интенсивность диффузионных процессов, поэтому средний размер кристаллов внутри агломератов порошковой пробы на порядок выше, по сравнению с порошком после спекания. Это объясняется процессом их диспергирования за счет выделения силиката повеллита по границам растущих кристаллов.

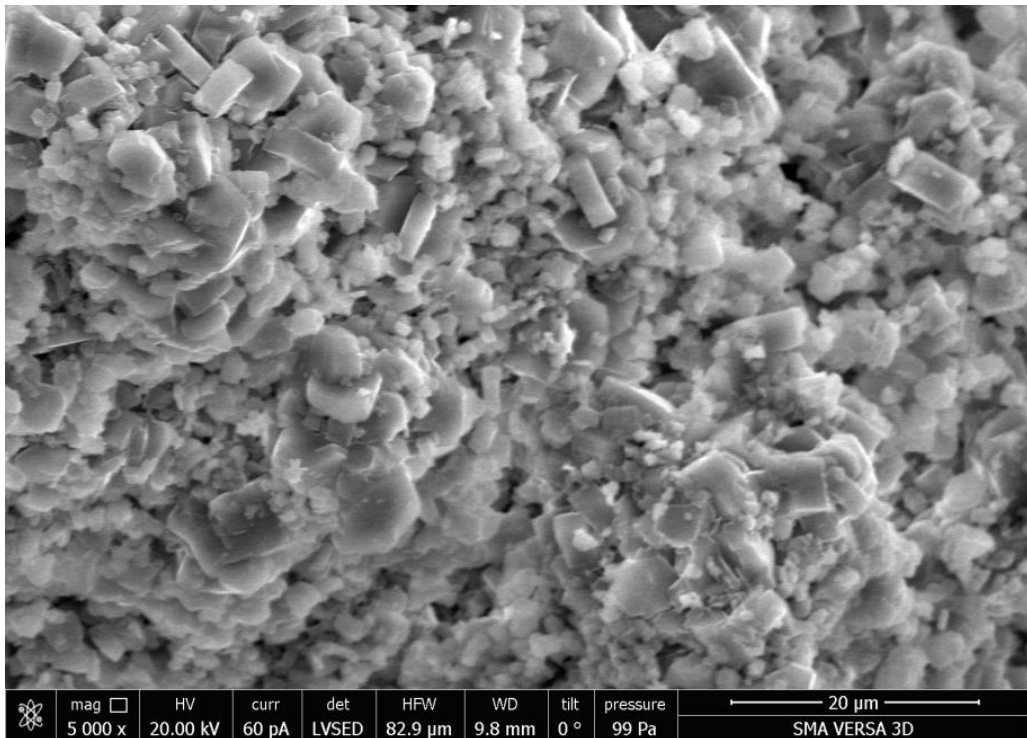


Рисунок 5.17 – Структура порошка полученного с помощью химического диспергирования Al-Mo

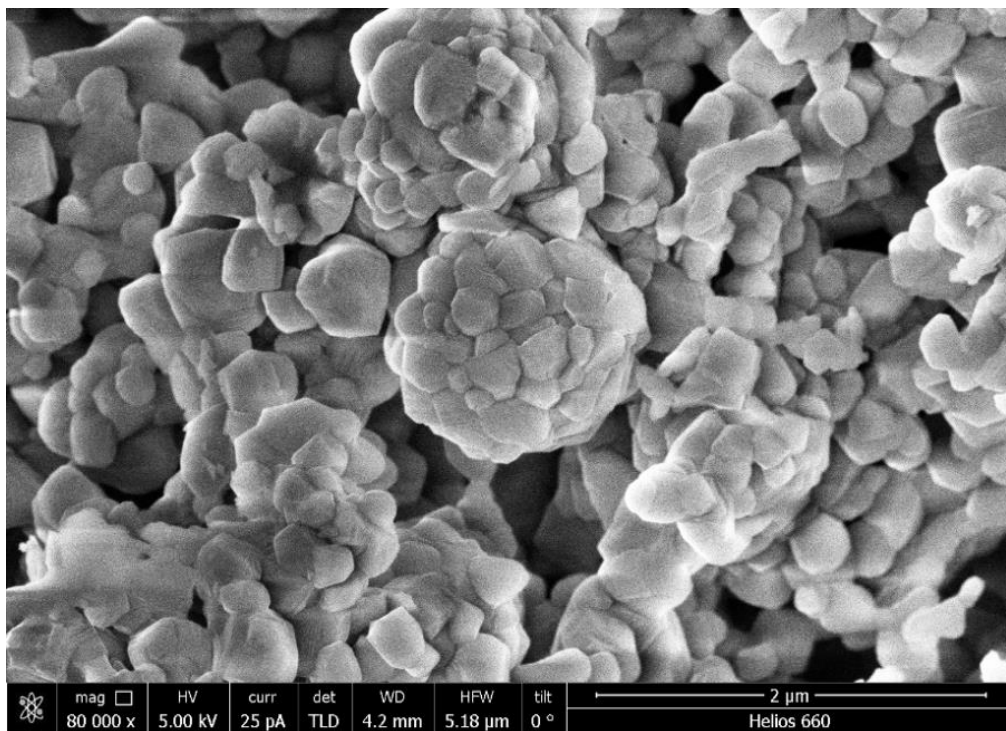


Рисунок 5.18 – Структура керамического образца из порошка, полученного химическим диспергированием Al-Mo (длина линии-метки 2 мкм)

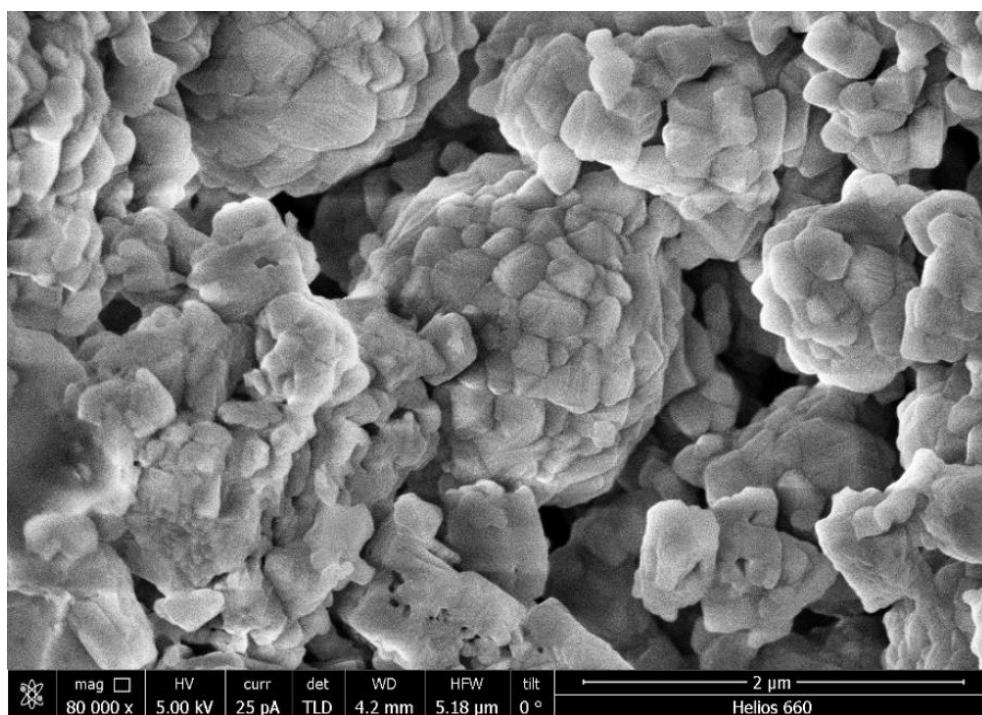


Рисунок 5.18 – Структура керамического образца из порошка, полученного химическим диспергированием Al-Mo (длина линии–метки 2 мкм)

#### **5.4. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошка Al-Zr, полученного химическим диспергированием литого сплава**

Определение фазового состава порошка Al-Zr осуществляли анализом рентгеновских дифракционных картин, полученных на поликристаллических образцах, причем запись дифрактограмм производилась с использованием аппарата D2 PHASER от компании Bruker с применением излучения Cu K $\alpha$  и никелевым фильтром, а также графитовым монохроматором, где длина волны составляла 1.54178 Å. Параметры эксплуатации рентгеновской трубки включали ток 10 мА и напряжение 30 кВ, при этом измерения проводились в диапазоне углов  $2\Theta$  от 10 до 100° с шагом 0.02°, щелью 0.6 мм и временем экспозиции 1 секунда на каждой точке, а дискриминатор энергии настраивали в диапазоне 0.17-0.23 кэВ. Для интерпретации спектра и вычисления фазового

состава использовали библиотечные данные JCPDS-ICDD и специализированное программное обеспечение для рентгеноструктурного анализа, а именно пакет Topas.

Данные рентгеновской фазовой аналитики, отображенные в таблицах 5.7 и 5.8, а также на иллюстрациях 5.19 – 5.21, показывают, что до процедуры спекания преобладающими кристаллическими фазами являются гиббсит и интерметаллид, в то время как после спекания основной фазой становится корунд. Кроме того, заслуживает внимания наличие 7% массы интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Zr}$  в исходном порошке после его химического диспергирования, тогда как после процесса спекания обнаруживается удвоение количества оксидов циркония по сравнению с их содержанием в исходном порошке.

В образце порошка Al-10Zr гиббсит занимает 89% массы, представляя собой гидратированный оксид алюминия ( $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ), а также присутствует интерметаллид. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для гиббсита составляют 43 нм, в то время как для интерметаллида они достигают 68 нм, керамический материал Al-10Zr характеризуется наличием корунда с размером ОКР 82 нм, а также двумя типами оксидов циркония: бадделитом, составляющим 12% массы, и диоксидом циркония с тетрагональной сингонией, занимающим 3% массы, при этом наличие метасиликата натрия в материале обусловлено недостаточной промывкой от NaOH.

При спекании порошка, состоящего из  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{Al}_3\text{Zr} + \text{NaZrO}_5$  в атмосферной печи при  $1500^\circ\text{C}$  в течение часа, было зафиксировано значительное увеличение объема элементарной ячейки метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония при достижении  $900^\circ\text{C}$ , однако при дальнейшем повышении температуры этот объем неожиданно сокращается из-за превращения в тетрагональную модификацию, стабильную при данных условиях, которая при последующем охлаждении до  $600^\circ\text{C}$  остается

стабильной, но при дальнейшем снижении температуры спонтанно переходит в моноклинную форму бадделита.

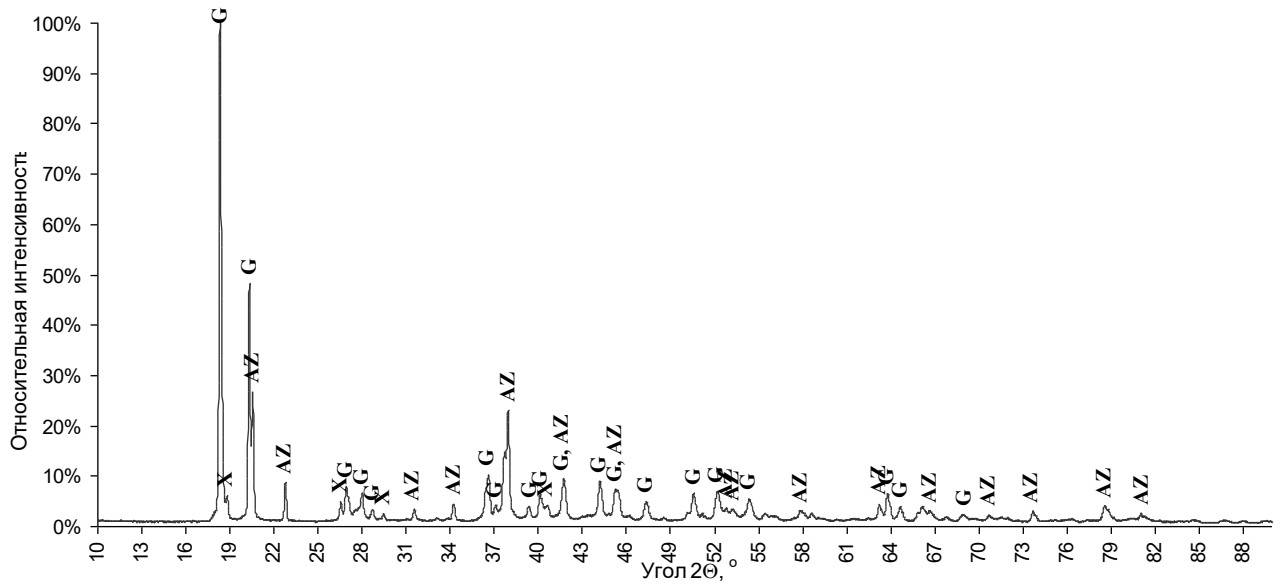


Рисунок 5.19 – Дифрактограмма порошка полученного химическим диспергированием сплава Al-Mo  
Al-10Zr

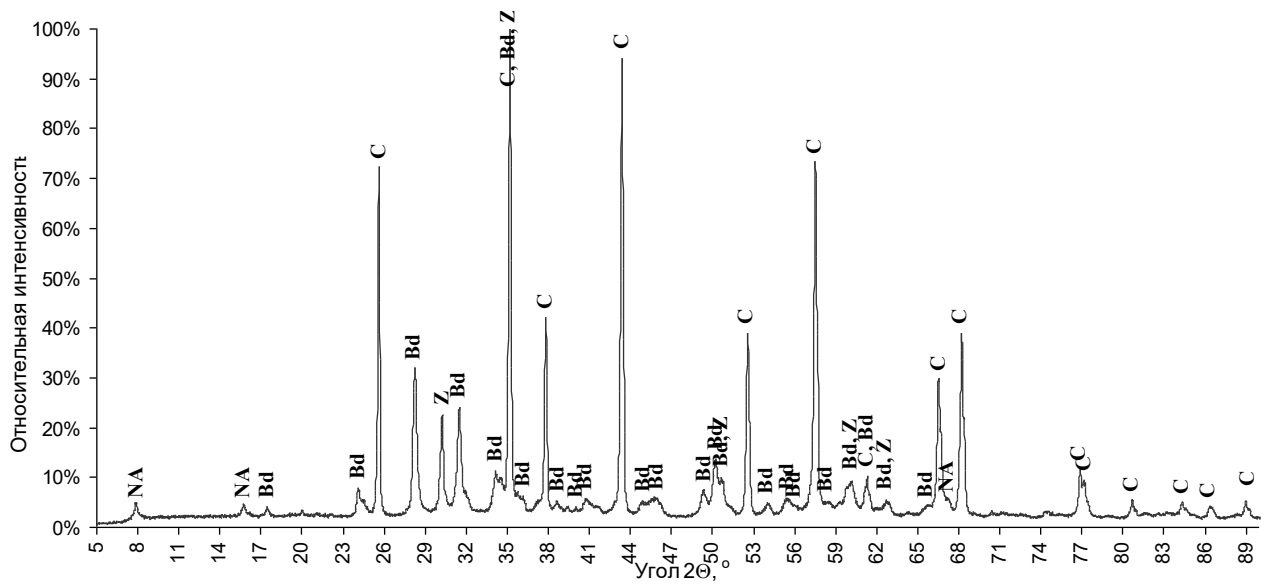


Рисунок 5.20 – Дифрактограмма керамики Al-10Zr



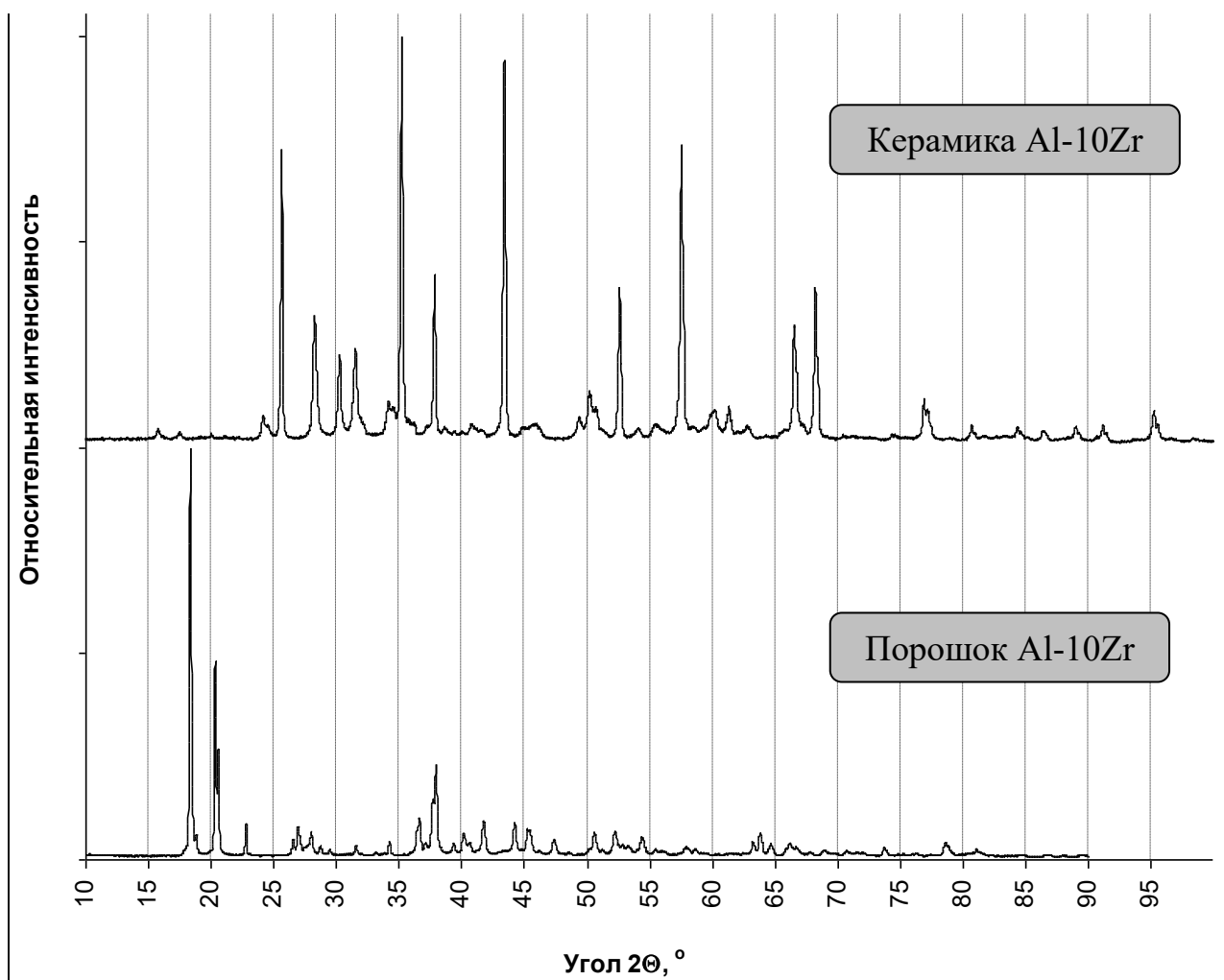


Рисунок 5.21 – Дифрактограммы образцов с цирконием

Таблица 5.7 – Фазовый состав порошка и керамики Al-Zr, масс. %.

Фаза	Формула	Порошок Al-10Zr	Керамика Al-10Zr
Unknown	-	3%	
Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	89%	
Корунд	$\text{Al}_2\text{O}_3$		83%
-	$\text{Al}_3\text{Zr}$	7%	
Бадделит	$\text{ZrO}_2$		12%
Диоксид циркония (тетрагональный)	$\text{ZrO}_2$		3%
Оксид натрия-алюминия	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{37}$		3%

Таблица 5.8 – Размеры ОКР кристаллических фаз порошка и керамики, нм

Фаза	Формула	Порошок Al-10Zr	Керамика Al-10Zr
Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	74	
Корунд	$\text{Al}_2\text{O}_3$		82
-	$\text{Al}_3\text{Zr}$	68	
Бадделит	$\text{ZrO}_2$		32
Диоксид циркония (тетрагональный)	$\text{ZrO}_2$		33
Оксид натрия-алюминия	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{37}$		30*

### *Электронная микроскопия порошков и керамик Al-Zr*

Изучение состава порошка алюминиевого оксида с добавлением циркония после процедуры химического разделения сплава алюминия и циркония выявило присутствие твердого раствора  $\text{Al}_3\text{Zr}$  с концентрацией 7% по массе (см. рис.5.19 и табл. 5.7), обладающего характерной дендритной структурой, что подтверждает его эвтектическую природу (рис. 5.22). Согласно этой находки с результатами исследований керамики говорит о том, что формирование эвтектики в системе алюминиевого оксида с интерметаллидом после процесса спекания, включающего в себя появление эвтектики с оксидами циркония, находит свое подтверждение в данных рентгенофазового анализа (см. таблицы 5.7 и 5.8), указывающих на формирование капель жидкой фазы на поверхности кристаллизованного корунда.

При спекании на  $1500^\circ\text{C}$  только начинают зарождаться капли жидкой фазы и не происходит полного обволакивания оксида алюминия (рис. 5.23). Это позволяет сделать предположение о том, данная система перестает быть квазибинарной вследствие разложения при первом нагреве интерметаллида, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (таблицы 5.7 и 5.8).

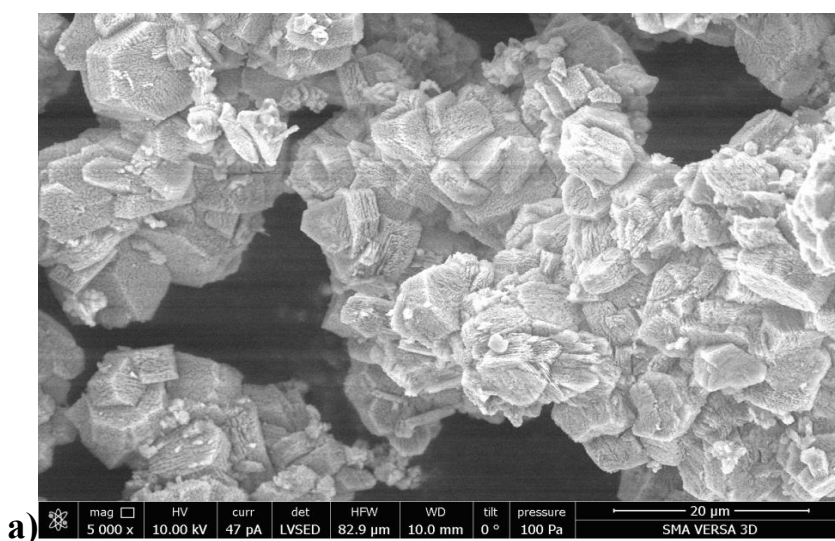
Интерпретация рентгеновских снимков (см. рис. 5.22) порошков на базе алюминия и циркония затруднена из-за перекрытия отражений, что не позволяет однозначно утверждать о присутствии рентгеноаморфной фазы,

однако существует вероятность ее наличия во всех образцах. Наблюдаемое смещение пиков корунда и интерметаллида к более высоким углам может указывать на формирование твердых растворов циркония в алюминии, что делает систему более сложной, нежели квазибинарной, представляя ее как политермический разрез соединений  $Al_2O_3 - Al_3Zr - ZrO_2$ , с минимальной температурой появления расплава в этой системе, составляющей  $1500 \pm 15^\circ C$ , при которой до достижения указанной температуры наблюдается сосуществование упомянутых фаз в твердой форме.

Изучение микроструктуры анализируемых порошков, представленных на иллюстрациях 5.22 (а) и (б), выявляет наличие эвтектических колоний в составе материала.

Осмотр фотографий микроструктуры, демонстрируемых на рисунке 5.22 (в), выделяет периодичность устройства материала и привлекает внимание к столбчатым кристаллам, расположенным параллельно друг к другу, где небольшая пористость локализуется в темных участках между более яркими кристаллическими формациями.

Установлено, что разложение интерметаллида алюминия до момента нагревания не происходит, вероятно, из-за его частичного покрытия слоем алюминиевого гидроксида, что блокирует его реакцию со щелочью.



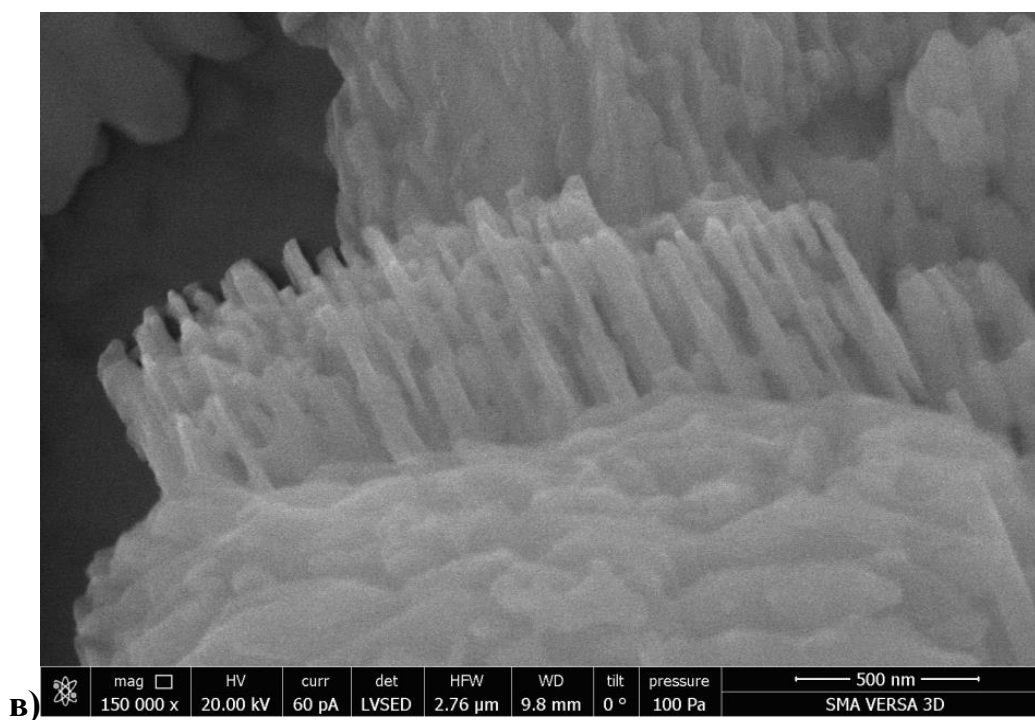
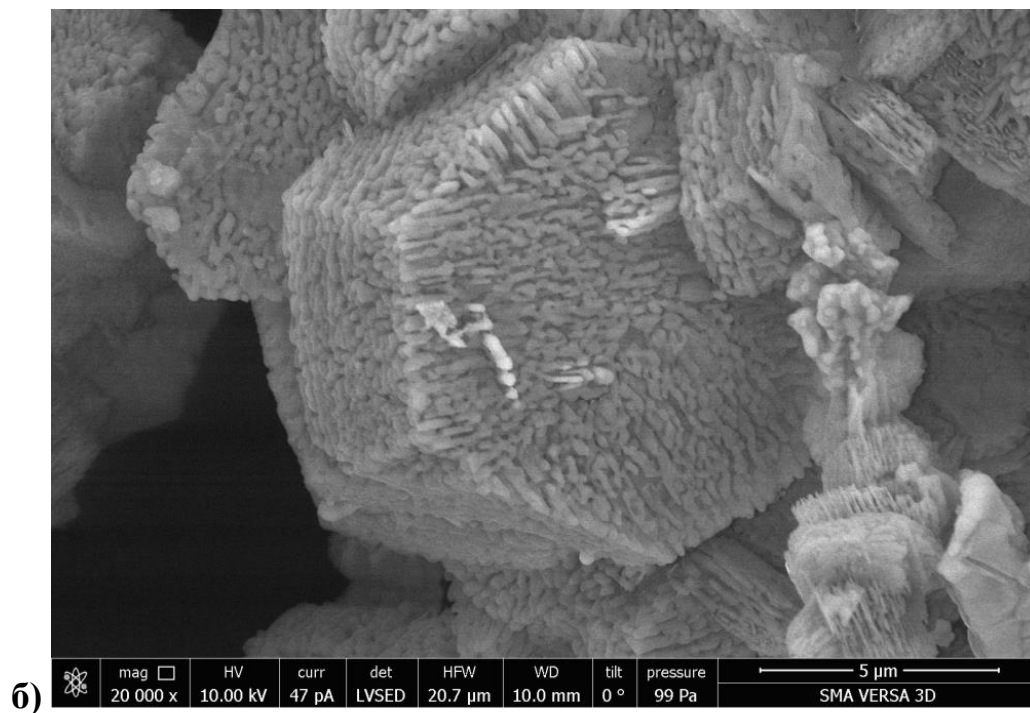


Рисунок 5.22 – Структура порошка полученного с помощью химического диспергирования Al-Zr с различным увеличением (а) – (длина линии–метки 20 мкм) (б) – (длина линии–метки 5 мкм) (в) – (длина линии–метки 500 нм)

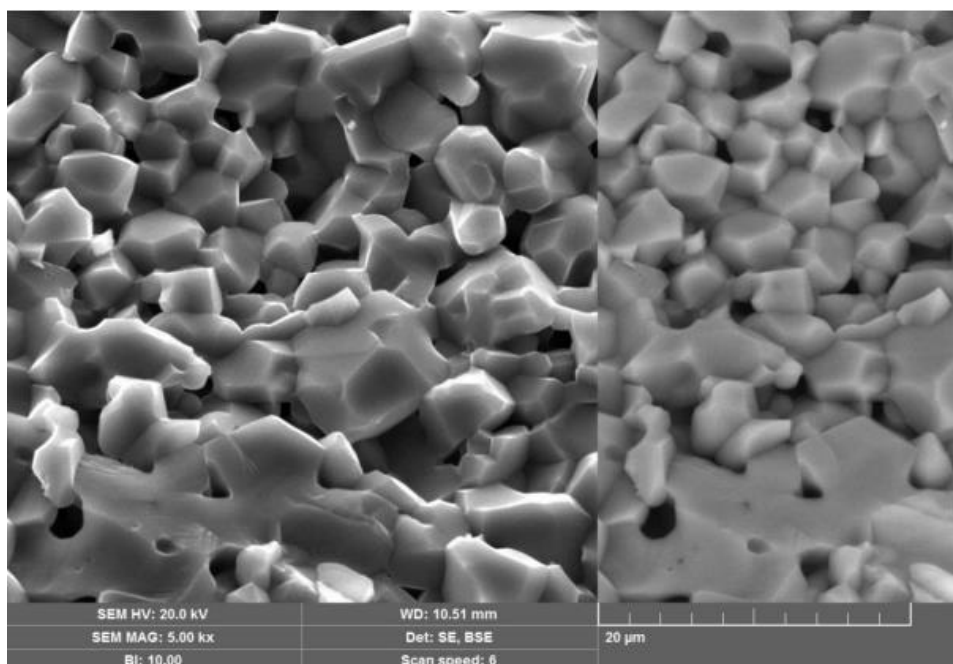


Рисунок 5.23 – Структура керамического образца из порошка, полученного химическим диспергированием Al-Zr (длина линии–метки 20 мкм)

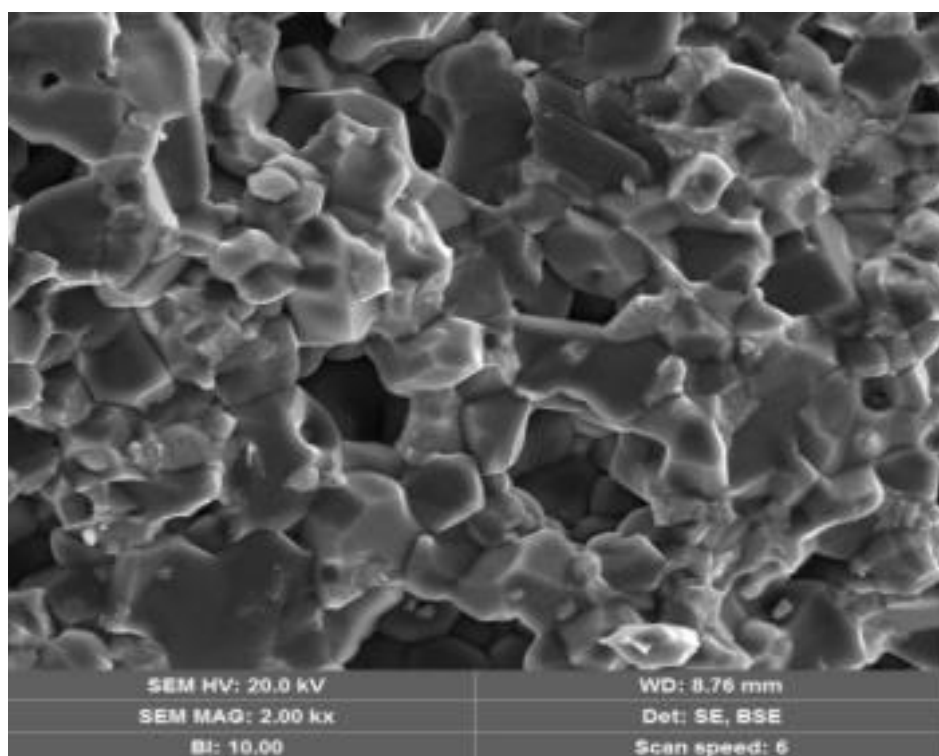


Рисунок 5.24 – Структура керамического образца из порошка, полученного химическим диспергированием Al-Zr

Структура керамического материала состоит из зерен корунда, размер которых варьируется от 3 до 15 мкм, и пор, общий объем которых составляет около 10%. Поры имеют различные размеры, начиная от микроскопических внутри зерен до макроскопических межзеренных пор, сопоставимых по размеру с зернами. В структуре также присутствует бадделит – диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) в объеме 12% и дополнительный компонент – диоксид циркония 3% в общем объеме 15%. Этот керамический материал обладает высокой прочностью, твердостью и устойчивостью к термическим воздействиям.

#### **5.5. Изучение фазового состава и структуры керамического материала из порошков Al-Mg с различным содержанием магния, полученных химическим диспергированием литого сплава**

На иллюстрациях 5.28-5.31 демонстрируются фрактограммы разрывных поверхностей синтезированного материала (обработка при 1500 °С, продолжительностью 1 час в атмосферных условиях), созданного на базе первичного сплава Al-Mg с содержанием 12% по массе, где наблюдаются универсальные элементы структуры, в числе которых микроразмерная фаза, идентифицированная как кристаллы  $\alpha-Al_2O_3$  и  $Al_2MgO_4$ , формирующаяся из кристаллов субмикронного и микронного размеров, промежуточные субмикронные поры и скопления, сформированные кристаллами микроразмерной фазы с наличием межскоплений пор, причём для детализации данных структурных элементов наиболее информативным является рисунок 5.30.

Иллюстрации 5.28, 5.29 и 5.31 демонстрируют, что развитие зон разрушения инициировало формирование округлых частиц, превратившихся в фрагменты с полусферической формой (с диаметром 4-6 микрометров и толщиной стенки в пределах 0,6-1 микрометров), которые в процессе спекания оказались связаны с мелкодисперсной составляющей, при этом

соответствующие фрагменты-полусферы, вероятно, остались на противоположной поверхности.

При детальном рассмотрении структуры данных оболочек не удается обнаружить характерные для мелкодисперсной фазы субмикронные межкристаллические поры, что может быть обусловлено их заполнением в результате конденсации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  из паровой фазы как внутри порового пространства, так и на поверхности оболочек, что способствует заметному увеличению их плотности и механической прочности.

Присутствуют фрагменты оболочки с незначительной искривленностью поверхности, сцепившиеся с мелкозернистым компонентом, и представляют собой результаты дефрагментации сферических частиц (обладающих высоким показателем соотношения  $d/\delta$ ) на этапах подготовки сырьевой смеси или в процессе прессования вследствие физического воздействия.

Вероятно, в рамках этих производственных процессов преобладало распадение сферических частиц, у которых соотношение  $d/\delta$  превышало определенный предельный уровень, при котором способность оболочки выдерживать нагрузки становилась крайне мала.

Одновременно, целостность небольших сферических частиц с уменьшенным коэффициентом  $d/\delta$  (при условиях, как в изучаемых примерах, где  $d/\delta \leq 5$ ,  $d$  примерно равно 5 мкм, а  $\delta$  около 1 мкм) в значительной степени поддерживается за счет амортизационных характеристик временного органического связующего, добавляемого в порошкообразную массу на этапе ее подготовки.

Замечательно влияние процесса формирования парных закрытых каверн (см. рисунок 3.51), которые обнаруживаются при разделении "двойников" сферических частиц, слипшихся по своим поверхностям в ходе спекания на этапе первичной термической обработки осадка ( $1350^\circ\text{C}$ , 1 час, в атмосфере воздуха). Для этих "двойников" характерно выполнение эмпирического

правила  $d/\delta \leq 5$ , согласно которому прочность оболочки остается достаточно высокой, чтобы противостоять возникающим нагрузкам.

Создание структуры с двойными замкнутыми камерами предоставляет образец для создания материала с высокой пористостью, полностью состоящего из таких камер, отделенных друг от друга тонкими стенками, и развитие этого направления представляется перспективным в рамках данного исследования.

На изображении 5.28 представлена камера, сформированная в результате отделения круглой гранулы от массы мелкодисперсной фазы, и этот механизм разрушения, вместе с расколом круглых гранул и формированием фрагментов-полусфер, часто наблюдается и считается типичным для таких материалов, а детальное рассмотрение причин таких видов разрушения предстоит осуществить после анализа всех фрактограмм поверхностей изломов.

На иллюстрации 5.31 зафиксировано присутствие филаментарных кристаллов (обозначаемых как н.к.) с длиной приблизительно 5 микрометров и шириной менее 1 микрометра, которые формируются в теле спекаемого материала через процесс «испарение-конденсация», подробно описанный в разделе 3.6. Эти кристаллы могут состоять как из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и из  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ , что требует уточнения через дополнительные исследования с использованием метода локального рентгеноспектрального анализа.

Формирование н.к. в процессе спекания образцов свидетельствует о том, что сплав остается внутри оболочек круглых гранул даже после их термообработки по режиму  $1350^\circ\text{C}$  в течение 1 часа в атмосфере воздуха, причем именно эти сплавные частицы выступают в качестве источника паров магния и субоксидов алюминия, которые затем конденсируются, ведя к образованию н.к.



Следует подчеркнуть, что интеграция н.к. в структуру может способствовать усилению материала, обеспечивая сочетание высокой пористости с прочностью в разрабатываемом материале.

Рентгеноструктурный анализ керамики, изготовленной из порошка Al-Mg с 12% массовой долей, выявил преобладание алюмо-магнезиальной шпинели, состоящей из двух компонентов с различными размерами кристаллических ячеек: первый компонент имеет параметр решетки 0,8080 нм, а второй - 0,8028 нм, при этом концентрация первого компонента вдвое превышает концентрацию второго; дополнительно в материале обнаружен  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чье количество примерно в шесть раз меньше, чем шпинели.

Изучение собранных данных демонстрирует, что рост доли магния в составе сплава Al-Mg с 6 до 12% массы последовательно усиливает формирование алюмо-магнезиальной шпинели как результата твердофазной реакции в теле образца в ходе его спекания. Следует также отметить, что для сырья, который был получен из сплава с содержанием магния 6% и 12% масс, не фиксируется наличия натрийсодержащих фаз (в отличие от материала из сплава Al-Mg 0,6% масс). В этом случае, по-видимому, образование шпинельной фазы (вместо натрий-алюминатной) сопровождается наибольшим понижением энергии Гиббса. Наряду с этим оксид натрия извлекается из тела спекаемого образца в форме газа – Na<sub>2</sub>O↑.

Параллельно привлекает внимание доминирование шпинельной фазы, составляющей 85%, по сравнению с алюмооксидной -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, занимающей 15% в материале, синтезированном из сплава Al-Mg с 12% массовой долей.

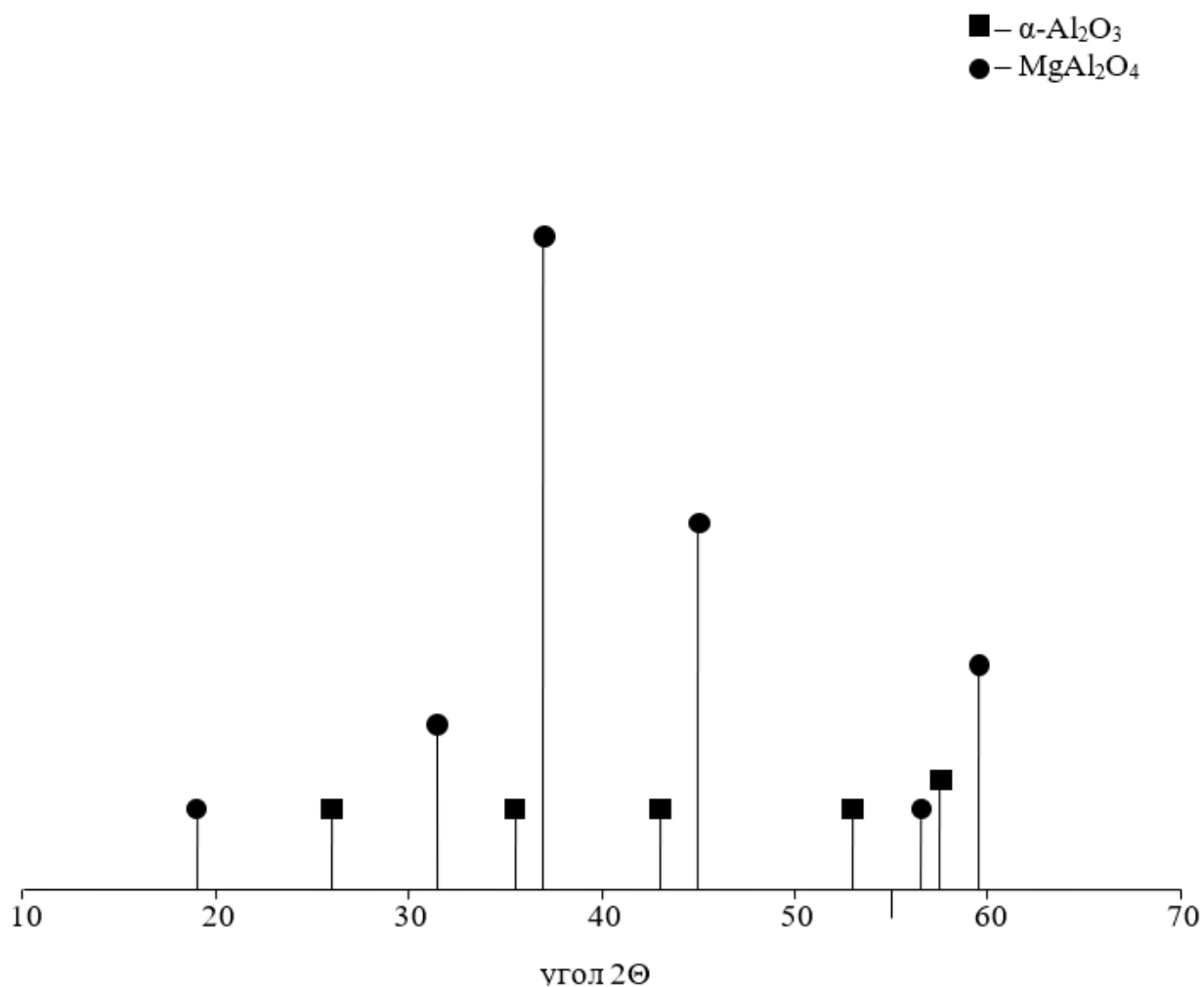


Рисунок 5.25 – Штрих-рентгенограмма образца, полученного из сплава Al-Mg (12% масс).

Таблица 5.9 – Фазовый состав керамических образцов, полученных из Al-Mg сплавов

Химический состав исходного сплава	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, % <sub>об.</sub>	Размер области когерентного рассеяния (ОКР), нм
Al-Mg (12% масс.)	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85	70
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	не менее 100

На рис. 5.26 показаны фрактограммы поверхностей изломов спеченного материала (1500 °С, 1 час, воздушная среда), полученного из исходного сплава Al-Mg (0,6% масс). На каждой из фрактограмм поверхностей изломов

наблюдаются мелкодисперсная фаза, представленная субмикронными и микронными кристаллами, субмикронные поры между кристаллами, агломераты, сформированные за счет мелкодисперсной фазы, а также поры, расположенные между агломератами. Общей отличительной особенностью рассматриваемых фрактограмм поверхностей изломов является значительное количество локальных областей вырыва округлых гранул из мелкодисперсной фазы с образованием характерных полостей.

На рис. 5.32 зафиксированы осколки оболочек крупных округлых гранул (~15 мкм), припеченных к мелкодисперсной фазе (как указывалось выше, такие осколки образуются в результате разрушения гранул на соответствующих технологических переделах).

На рис. 5.33 показана вырванная округлая гранула (~ 15 мкм) из мелкодисперсной фазы. По-видимому, она удерживается на поверхности излома за счет электростатических зарядов. Можно предположить, что рядом с этой гранулой находится локальная область вырыва – полость, обозначенная пунктирной линией.

РФА керамики (табл. 5.10), полученная из порошка Al-Mg (0,6% масс) доминирующей фазой является  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом материале зафиксированы в незначительных количествах низкотемпературные вариации алюминиевого оксида –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также  $\beta$ -модификация алюмината натрия. Кроме того, присутствуют микроскопические следы алюмо-магнезиальной шпинели - MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Важно отметить, что в состав материала входит также аморфная субстанция неопределенного состава, предполагается, что данное вещество может быть начальной стадией кристаллизации MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, выступая в качестве зародышевой фазы.

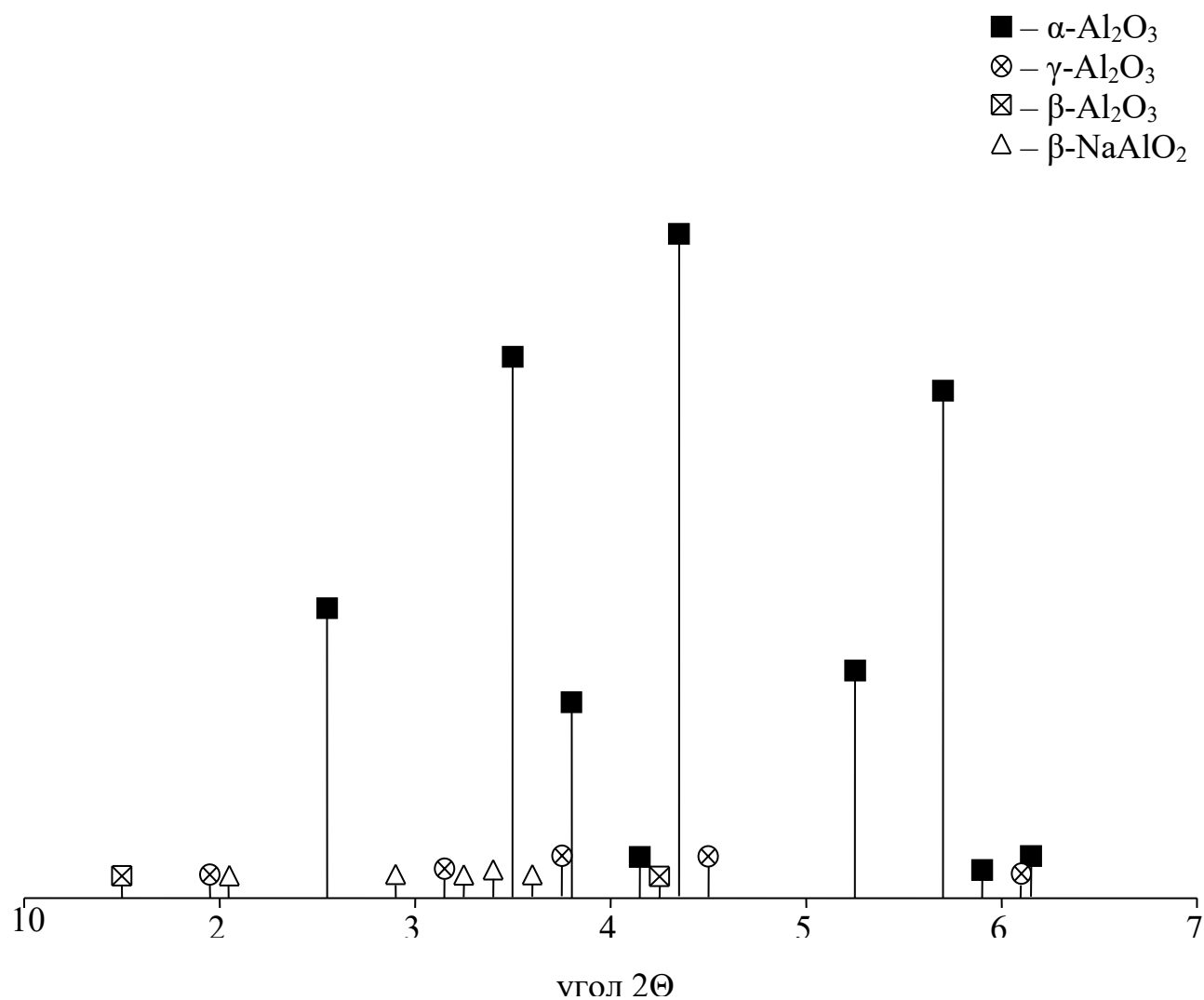


Рисунок 5.26 – Штрих-рентгенограмма образца, полученного из сплава Al-Mg (0,6% масс.)

Таблица 5.10 – Фазовый состав керамических образцов, полученных из Al-Mg сплавов

Химический состав исходного сплава	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, % <sub>об.</sub>	Размер области когерентного рассеяния (ОКР), нм
* Al-Mg (0,6% масс.)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	не менее 100
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	40
	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	50
	$\beta$ -NaAlO <sub>2</sub>	1,5	45

\* в материале из сплава Al-Mg (0,6% масс.) зафиксированы следы фазы MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

На рис. 5.35 – 5.37 показаны фрактограммы поверхностей изломов спеченного материала (1500 °С, 1 час, воздушная среда), полученного из исходного сплава Al-Mg (6% масс). Все характерные элементы структуры на изломе данного материала совпадают с таковыми элементами для материалов, полученных из исходных сплавов Al-Mg (0,6 и 12% масс). Для рассматриваемого материала также зафиксированы полости – локальные области вырыва округлых гранул из мелкодисперсной фазы, а также осколок-полусфера от полый толстостенной (4-5 мкм) округлой гранулы (рис.5.36), прочно связанный с мелкокристаллической фазой за счет спекания. Образование такой гранулы могло произойти за счет зернограничной коррозии мелкого зерна исходного сплава.

Рентгеноструктурный анализ керамики (рис. 5.27, табл. 5.11), синтезированной из порошка Al-Mg с содержанием 6% массы, выявил хорошо закристаллизованные фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, при этом в структуре шпинели обнаружены две фазы с различающимися размерами кристаллических решеток: одна фаза обладает размером решетки  $a=0,8086$  нм, а другая -  $a=0,8068$  нм, что дает основания предполагать, что первая фаза представляет собой твердый раствор MgO в MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, тогда как вторая - твердый раствор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, причем обе фазы встречаются в равных количествах, а объем  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> примерно в 1,7 раза превосходит общее количество этих фаз. Дополнительно в материале обнаружены незначительные количества  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Присутствие в ограниченных количествах низкотемпературных модификаций алюминиевого оксида ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) свидетельствует о специфической изотермической динамике при температуре спекания, ведущей к преобразованию решеток этих низкотемпературных модификаций в гексагональную структуру, характерную для высокотемпературной модификации -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

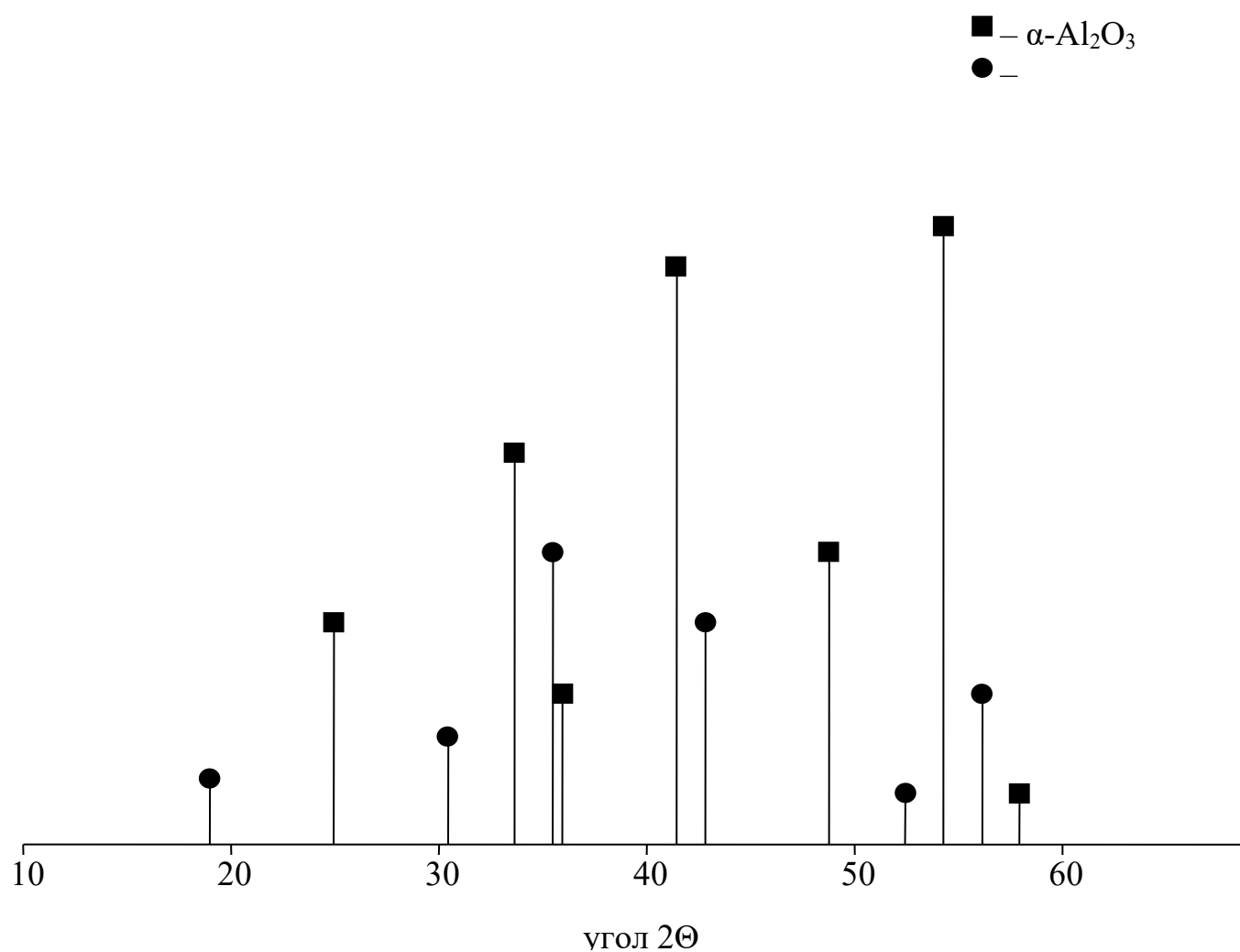


Рисунок 5.27 – Штрих-рентгенограмма образца, полученного из сплава Al-Mg (6% масс.)

Таблица 5.11 – Фазовый состав керамических образцов, полученных из Al-Mg сплавов

Химический состав исходного сплава	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, % <sub>об.</sub>	Размер области когерентного рассеяния (ОКР), нм
* Al-Mg (6% масс.)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	63	не менее 100
	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	37	50

\* в материале из сплава Al-Mg (6%масс.) зафиксированы следы фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

В результате рассмотрения всех фрактограмм поверхностей изломов можно констатировать, что наблюдаются два типа разрушения с участием полых округлых гранул: их раскрытие с образованием осколков в виде полусфер и их вырыв из мелкодисперсной матрицы с формированием характерных полостей. Второй тип разрушения превалирует над первым. Для объяснения механизмов обоих типов разрушения следует учесть особенности спекания разрабатываемого алюмооксидного материала.

Поскольку оболочки округлых гранул формируются из высокоактивных к спеканию субмикронных кристаллических (или аморфных) фаз, а также фаз, образующихся по механизму «испарение-конденсация», то следует ожидать более высокой усадки оболочки по сравнению с усадкой мелкодисперсной фазы. Вследствие этого будет происходить отрыв оболочки от мелкодисперсной фазы и нарушение прочной связи между ними. Существующая связь может рассматриваться как чисто механическая – за счет сил трения между контактирующими поверхностями.

Следовательно, межфазные границы, разграничивающие круглые полые гранулы и мелкодисперсную фазу, характеризуются сниженной местной прочностью в сравнении с прочностью спеченной мелкодисперсной фазы. Их можно рассматривать как некие «локальные зоны ослабления» в структуре спеченного материала.

Тогда, на основании вышеизложенного, можно дать следующую трактовку обоих типов разрушения.

Разрушение первого типа, менее частое по сравнению со вторым, инициируется в результате возникновения трещин отрыва на структурных дефектах оболочек, таких как микропоры и микротрещины, которые служат критическими точками концентрации напряжений.

Второй тип разрушения осуществляется в случае, когда структура оболочек гранул является достаточно совершенной – в них отсутствуют критические концентраторы напряжений.

В таких случаях начало трещины отрыва образуется на субмикронных порах мелкодисперсной фазы, а дальнейшее расширение трещины происходит через «места локального ослабления» в структуре материала - вдоль границ раздела между мелкодисперсной фазой и круглыми гранулами, сопровождаясь вырывом последних, что значительно увеличивает длину трещины.

Оба типа разрушения повышают сопротивление развитию трещин, увеличивая его энергоёмкость. Этот процесс увеличивает энергоёмкость разрушения за счет вовлечения большего объема материала в процесс разрушения и энергетических затрат на преодоление препятствий, представленных оболочками полых гранул.

Указанные особенности разрушения разрабатываемого материала могут обеспечить высокое сопротивление развитию термических трещин в условиях эксплуатации.

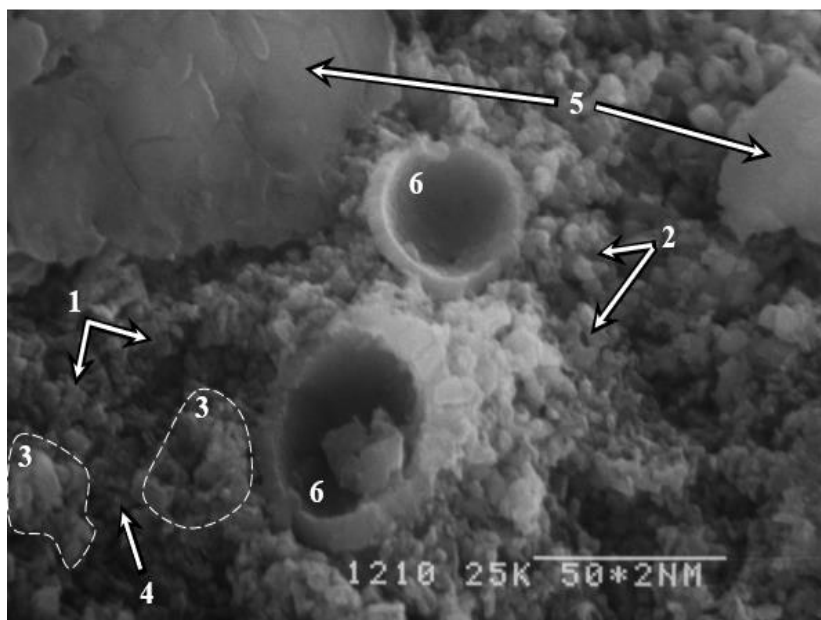


Рисунок 5.28 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (12%масс.). Длина линии-метки 5 мкм.



1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – осколки оболочки округлой гранулы; 6 – осколки округлых гранул в виде полусфер.

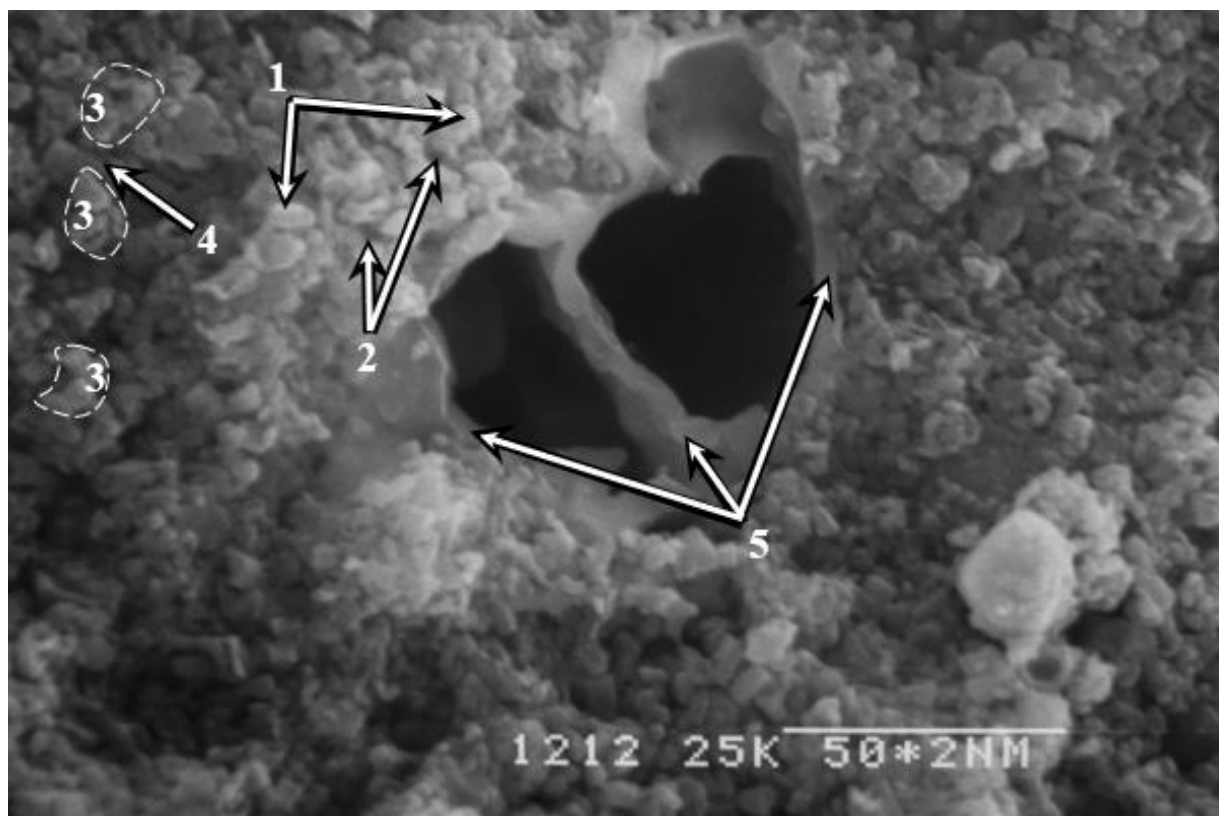


Рисунок 5.29 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (12%масс.). Длина линии-метки 5 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – разрушенная оболочка «дуплета» округлых гранул.

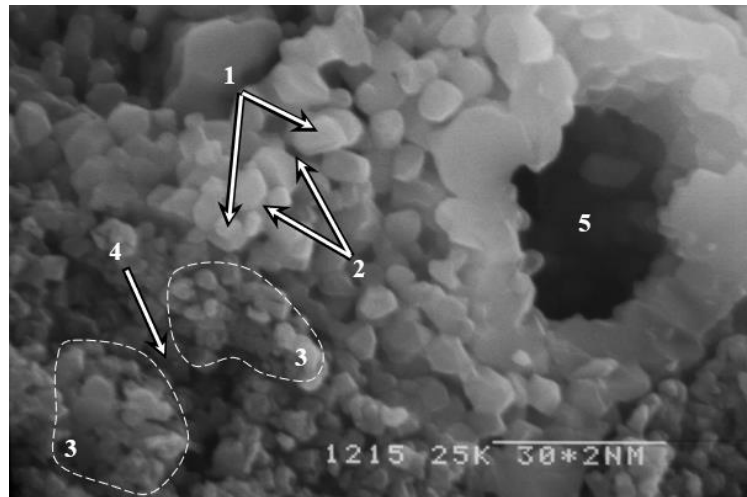


Рисунок 5.30 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (12%масс.). Длина линии-метки 3 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – полость образованная в результате вырыва округлой гранулы из мелкодисперсной фазы.

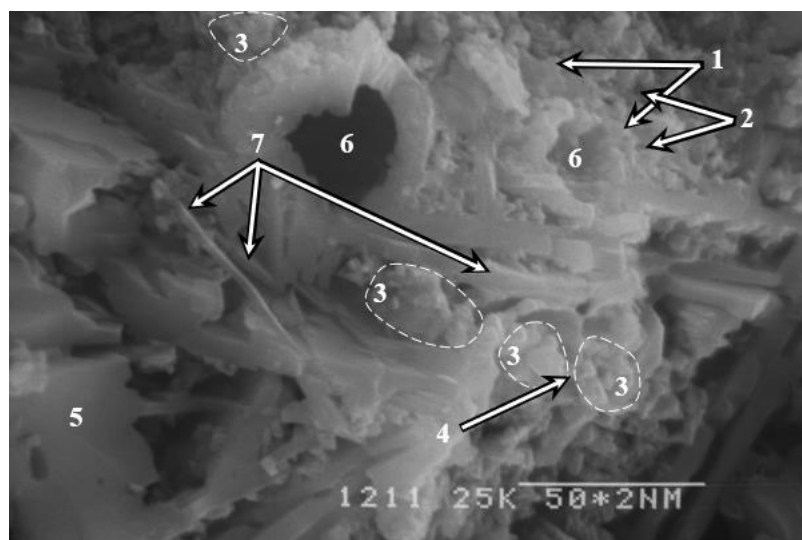


Рисунок 5.31 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (12%масс.). Длина линии-метки 5 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты,

сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – осколок оболочки округлой гранулы; 6 – разрушенная оболочка округлой гранулы в виде полусферы; 7 – нитевидные кристаллы.

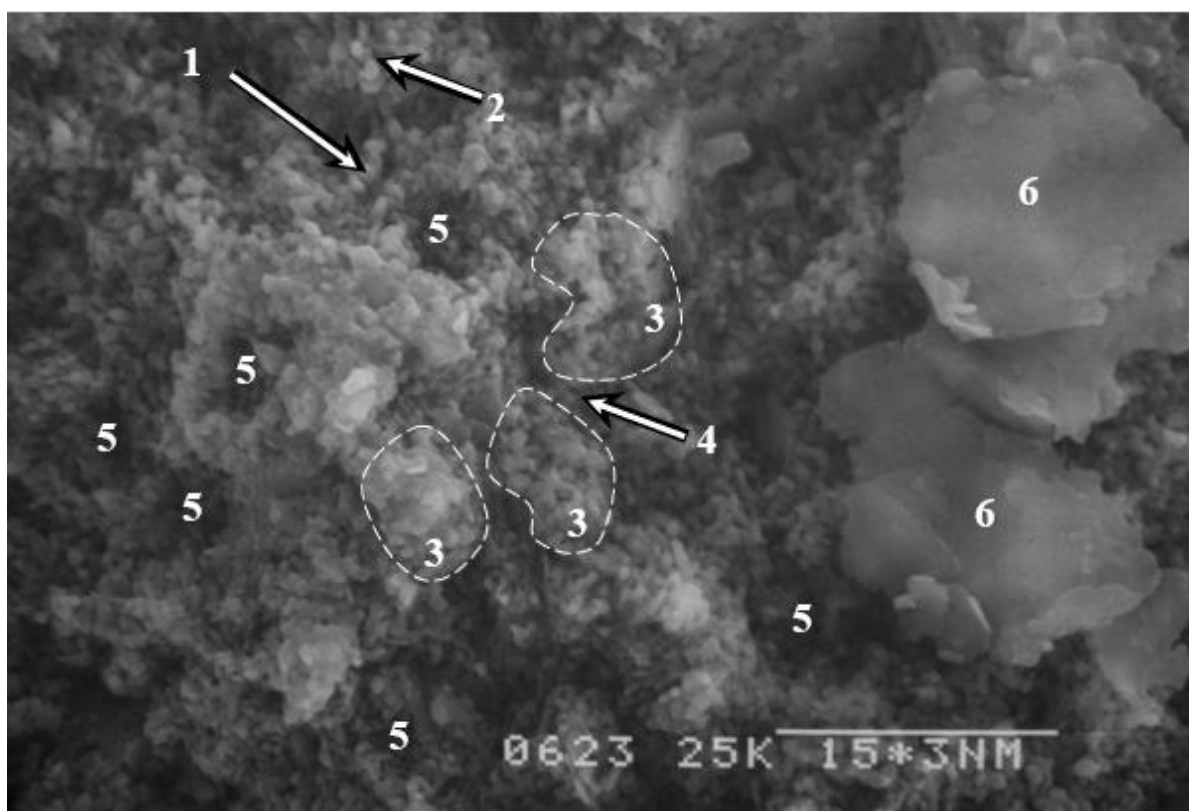


Рисунок 5.32 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (0,6%масс.). Длина линии-метки 15 мкм

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – полости — локальные области вырыва округлых гранул из мелкодисперсной фазы; 6 – осколки оболочек крупных округлых гранул.

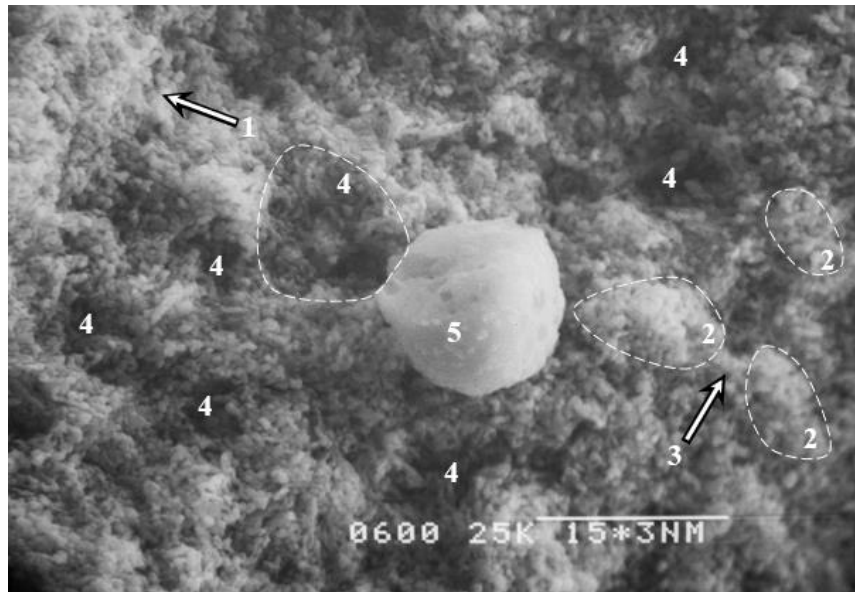


Рисунок 5.33 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (0,6%масс.). Длина линии-метки 15 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 3 – поры между агломератами; 4 – полости — локальные области вырыва округлых гранул; 5 – округлая гранула на поверхности излома.

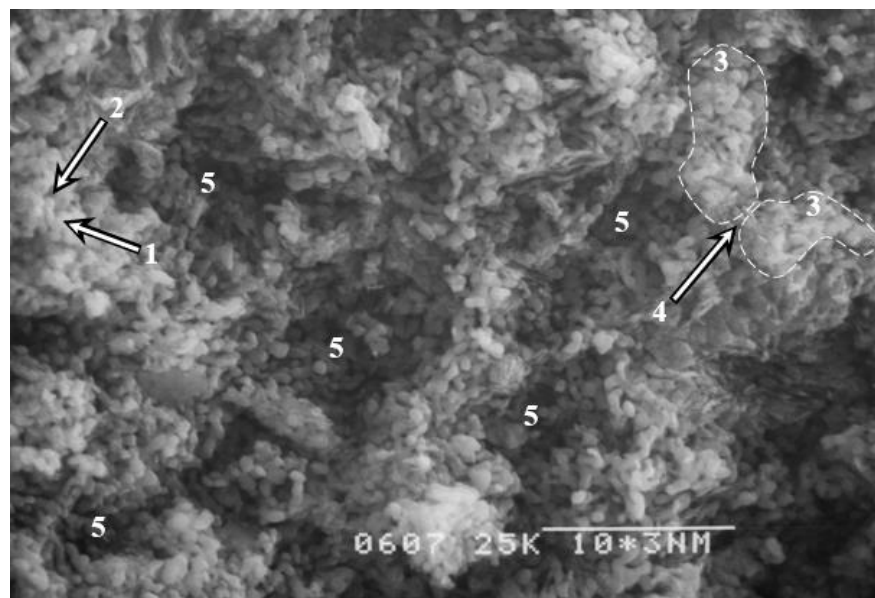


Рисунок 5.34 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (0,6%масс.). Длина линии-метки 10 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – полости — локальные области вырыва округлых гранул.

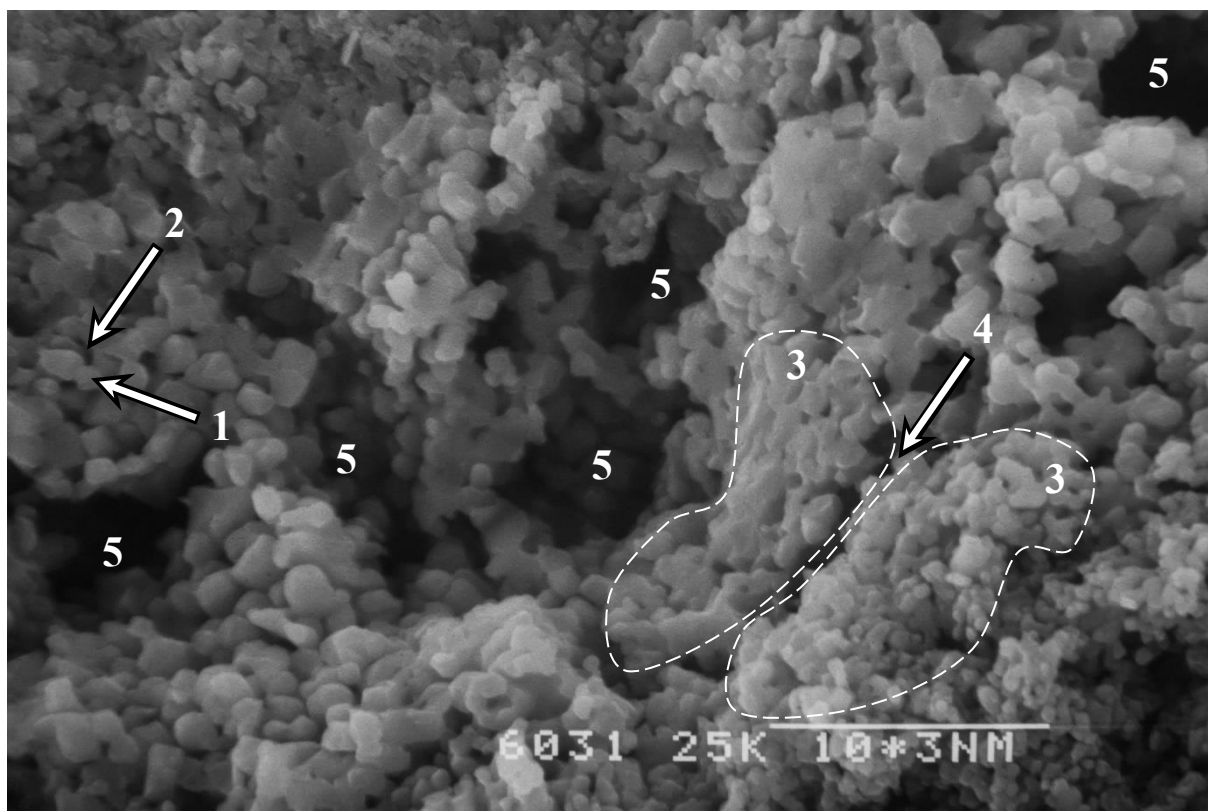


Рисунок 5.35 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (6%масс.). Длина линии-метки 10 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – полости — локальные области вырыва округлых гранул.

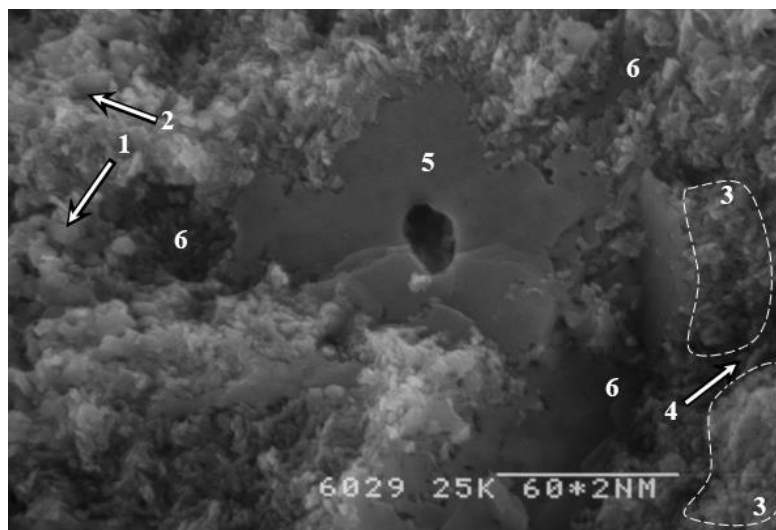


Рисунок 5.36 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (6%масс.). Длина линии-метки 6 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты, сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – разрушенная толстостенная оболочка округлой гранулы ( $d/\delta=9/3$ ); 6 – полости — локальные области вырыва округлых гранул.

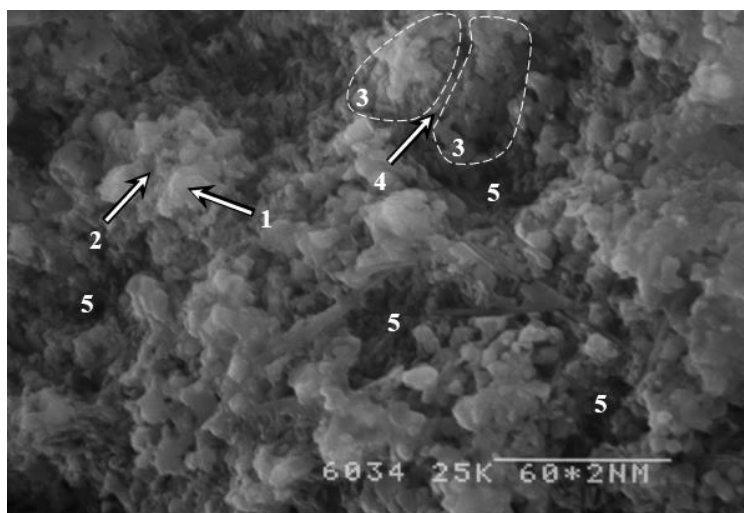


Рисунок 5.37 – Фрактограмма поверхности излома спеченного материала, полученного из исходного сплава Al-Mg (6%масс.). Длина линии-метки 6 мкм.

1 – мелкодисперсная фаза с субмикронными и микронными кристаллами; 2 – субмикронные поры между кристаллами; 3 – агломераты,

сформированные из мелкодисперсной фазы; 4 – поры между агломератами; 5 – полости — локальные области вырыва округлых гранул.

На растровом электронном микроскопе изучали микроструктуру образцов после обжига при увеличениях 500х, 1000х и 5000х (см. рис. 5.25 – 5.37). Исследования были проведены Институтом металлургии и материаловедения РАН.

## 5.6. Изучение физико-механических свойств

### 5.6.1. Определение усадки, плотности и пористости спеченного алюмооксидного материала

Относительную линейную усадку рассчитывали по результатам измерения штангенциркулем диаметра и высоты образцов до и после спекания. Для расчета использовали формулу:

$$\Delta l/l_0 = (l_0 - l_1) / l_0 \cdot 100, \% , \text{ где}$$

$l_0$  – линейный размер образца до спекания,

$l_1$  – линейный размер спеченного образца.

Определение плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) образцов проводили методом непосредственного измерения их линейных размеров ( $d$  – диаметр,  $h$  – высота) штангенциркулем и массы ( $m$ ) на аналитических весах. Плотность определяли из выражения:

$$\rho = 4 \cdot m / \pi d^2 \cdot h.$$

Открытую пористость ( $P_{\text{отк}}$ , %) определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Ее расчет производили по формуле:

$$P_{\text{отк}} = (m_1 - m) / (m_1 - m_2) \cdot 100, \text{ где}$$

$m$  – масса сухого образца при взвешивании на воздухе,

$m_1$  и  $m_2$  – масса образца, насыщенного водой при взвешивании соответственно на воздухе и в воде.

Общую пористость ( $P_{\text{общ}}$ , %) рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{общ}} = (1 - \rho / \gamma) \cdot 100, \%,$$

где  $\gamma = 3,99 \text{ г/см}^3$  – теоретическая плотность корунда.

Результаты физических свойств керамических материалов, обожженных из порошков, полученных химическим диспергированием различных сплавов и отформованных различными методами приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Свойства спеченного материала

Свойства Материал	Относительная линейная усадка, %	Общая пористость $P_{\text{об}}$ , %	Открытая пористость $P_{\text{отк}}$ , %	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
В-1469	6,1	53	45,5	1,76
АК12	12	25	2	2,94
Al-Zr	15	11	1	3,32
Al-Mo	3	67	60	1,44
АМГ <sub>0,6</sub>	10,3	37	31	2,52
АМГ <sub>6</sub>	10	37	30	2,52
АМГ <sub>12</sub>	5	50	38	2,00
Шлик. литье АК12	9	<1	0	3,92
Вибролитье	10	17	15	3,43

Результаты исследования механических свойств керамических материалов приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Физико-механические свойства спеченного материала

Свойства Материал	$K_{Ic}$ МПа·м <sup>1/2</sup>	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$a_H$ , Дж/м <sup>2</sup>
В-1469	1,0	60	182	23	$1,75 \cdot 10^3$
АК12	2,0	120	600	26	$8,5 \cdot 10^3$
Al-Zr	5,5	320	1200	130	$6,5 \cdot 10^3$
Al-Mo	1	45	180	14	$1,25 \cdot 10^3$
АМГ <sub>0,6</sub>	0,9	50	240	15	
АМГ <sub>6</sub>	1,4	60	280	17	
АМГ <sub>12</sub>	0,7	47	210	15	
Шлик. литье АК12	7,0	450	1850	160	$8 \cdot 10^3$
Вибролитье В-1469	1,0	22	75	9	



Материалы, обожженные из синтезированных порошков алюминиевых сплавов, полученных химическим диспергированием, обладают разнообразными свойствами. Начиная от материалов с общей пористостью 67% и заканчивая абсолютно плотными материалами. Разнообразие свойств этих материалов определяет их применение в различных областях промышленности. Пористые материалы могут использоваться для создания теплоизоляционных материалов, фильтров, катализаторов и огнеупоров. Плотноспеченные материалы, в свою очередь, подходят для изготовления элементов защиты для бронежилетов, волков для протяжки проволок среднего диаметра, термостойкого огнезащитного материала (таких как подставки, плиты для садки спекаемых изделий, тигли, лодочки, элементы футеровки печей) для эксплуатации в различных условиях, включая воздушную атмосферу, защитные газовые среды и вакуум, при рабочих температурах в диапазоне 1500° – 1700°С.

Материалы, изготовленные из порошков В-1469, Al-Mo, AM $\Gamma_{12}$  имеют высокую пористость от 50 до 67%, для использования их качестве фильтра необходимо было провести исследование на щелоче- и кислотостойкость.

Материалы, изготовленные из порошков В-1469, Al-Mo, AM $\Gamma_{12}$ , обладают высокой пористостью в диапазоне от 50% до 67%, а также высокой прочностью по сравнению с материалами аналогичной пористостью [161]. Для их использования в качестве фильтра требовалось провести исследование на устойчивость к щелочам и кислотам, результаты представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Значения кислотостойкости и щелочестойкости разработанного материала

Наименование образца	Значение кислотостойкости, %	Значение щелочестойкости, %
В-1469	95–96	91–92
Al-Mo	95–97	94–95
AM $\Gamma_{12}$	97–98	92–93

Результаты исследования показали, что керамические образцы, полученные в ходе эксперимента, обладают высоким уровнем кислотостойкости – от 95% до 98%. Согласно работе [160], стандартные промышленные фильтры, разработанные в НТЦ «Бакор», обладают кислотостойкостью от 96% до 98%. Одним из важных факторов является возможность очистки разработанного керамического материала путем промывания горячими растворами различных кислот.

Керамический материал изготовленный из сплава АМГ<sub>12</sub> обладает сравнительно низким коэффициентом теплопроводности (коэффициент теплопроводности: при 400 °С - 0,792 Вт/м\*К, при 800 °С - 0,436 Вт/м\*К, при 1200 °С - 0,357 Вт/м\*К), который уменьшается с увеличением температуры среды более чем в два раза. Этот факт объясняется как наличием развитого пористого пространства, его сложной структурой, извилистостью пор и каналов, так и химической природой его структурных составляющих, а главное – наличием твердого раствора оксида алюминия в шпинели, нарушающего стехиометрический состав вещества, снижающего электро– и теплопроводность и делающего материал эффективным теплоизолятором.

Учитывая изученные характеристики нового материала, был сделан вывод о его потенциальном применении для создания высокопористых фильтров для газовых и жидких сред, носителей катализаторов, пористых антифрикционных изделий, работающих в условиях трения с самосмазыванием, а также для огнеупорной облицовки печей и эффективной теплоизоляции. Из разработанного керамического материала на ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ" были изготовлены опытные образцы фильтрующих элементов и аэраторов.

Материал изготовленный ГШЛ из порошка АК12 обладает высокими показателями механических свойств и диэлектрическим сопротивлением. Из

данного материала были изготовлены керамические изоляторы (рис. 5.38-5.40) на ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ".



Рисунок 5.37 – керамический изолятор изготовленный ГШЛ из синтезированного порошка АК12

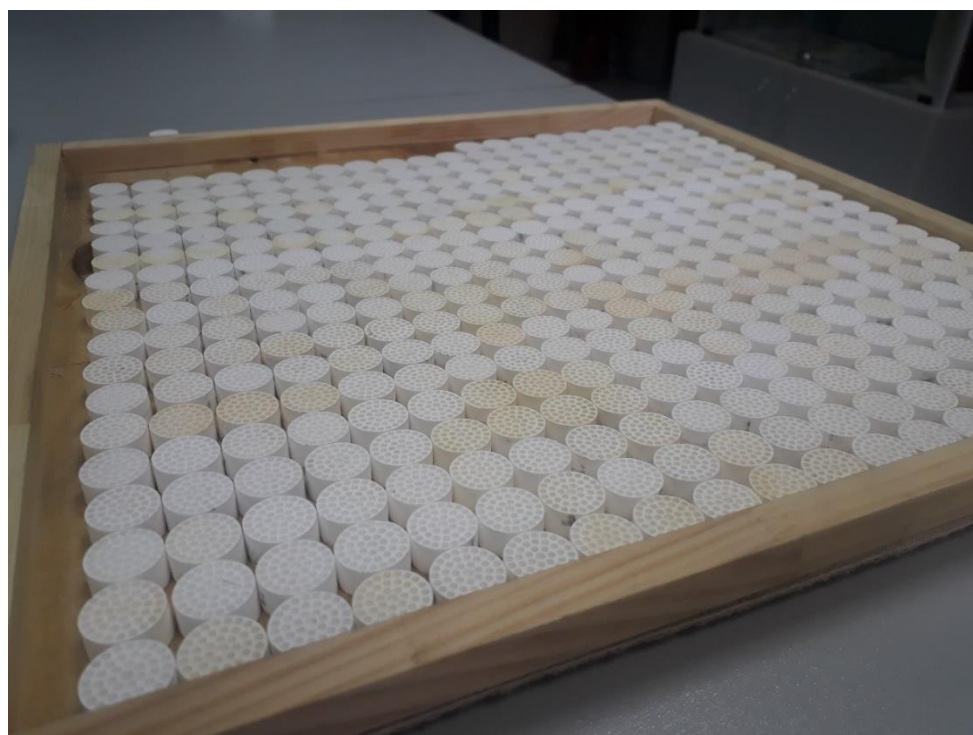


Рисунок 5.38 – керамический изолятор изготовленный ГШЛ из синтезированного порошка АК12



Рисунок 5.39 – керамические изоляторы изготовленные ГШЛ из синтезированного порошка АК12



Рисунок 5.40 – керамические изоляторы изготовленные ГШЛ из синтезированного порошка АК12

Данный керамический материал успешно прошли натурные испытания на диэлектрическое сопротивление, обладают высокой плотностью 3,95 г/см<sup>3</sup>, низкой пористостью. Для данного материала был написан лабораторный регламент и ТУ (технические условия) (приложение 1).

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработан новый метод химического диспергирования алюминиевых сплавов для получения высокодисперсных порошков гидроксидов алюминия, легированных кремнием, магнием, литием, молибденом и цирконием. В основе метода лежит процесс химического твердо-жидкофазного взаимодействия с образованием ультрадисперсных продуктов реакции. Установлено, что при увеличении температуры выше 40°C и концентрации NaOH на 20% происходит бурная экзотермическая реакция, которая приводит к закипанию щелочного раствора и коагуляции частиц с последующей их пассивацией металлогидроксидной оболочкой. Если температура ниже 20°C и концентрация NaOH ниже 12%, реакция останавливается в самом начале процесса. Это связано с недостаточным количеством гидроксид-ионов NaOH.

2. Разработан технологический процесс химического диспергирования, учитывающий тип легирующих элементов сплавов систем Al-Si, Al-Mg, Al-Li, Al-Zr и Al-Mo. Определены диапазоны температур, концентрации растворов щелочей и скорости перемешивания, позволяющие получать требуемые свойства высокодисперсных порошков гидроксида алюминия. Разработанные режимы защищены патентами РФ: №136796, №163349, №162034, №163349, №111840.

3. Определены структура и фазовый состав порошков, полученных химическим диспергированием алюминиевых сплавов АК12, АМг0,6, АМг6, АМг12, В-1469, Al-Zr, Al-Mo. Показано, что кремнийсодержащие порошки состоят из агломератов нерегулярной формы, размером до 20 мкм, составленных из полиэдрических кристаллов размером 2-3 мкм, порошки с магнием состоят из полых сферических частиц, объемная доля которых возрастает с увеличением содержания магния в исходном сплаве, литийсодержащий порошок состоит из пластинчатых частиц, толщиной от 100 до 600 нм и длиной до 50 мкм. Порошок из сплава алюминия с молибденом представлен агломератами почти сферической формы, размерами 50-80 мкм

размеры призматических кристаллов укладываются в интервал 8-15 мкм (объемная доля 60%) и 15-40 мкм (объемная доля 40%), порошок из сплава алюминия с цирконием состоит из частиц призматической формы с размерами в диапазоне 10-40 мкм. Фазовый состав порошка сплава с кремнием включает гиббсит и байерит, причем гиббсит составляет 87% массы. В фазовом составе порошка сплава  $AMg_{0,6}$  доминирует  $\alpha-Al_2O_3$ , также присутствуют в небольшом количестве  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\beta-Al_2O_3$ , натриевый алюминат  $\beta$ -модификации и следы алюмо-магнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$ . Для сплава  $AMg_6$  характерно наличие байерита и твёрдого раствора замещения  $Mg^{+2}$  в  $Al(OH)_3$ . Фазовый состав сплава  $AMg_{12}$  включает в себя: аморфный бемит (12-15%), байерит (40-50%) и аморфную гидратную фазу благородной шпинели ( $Al_2O_3 \cdot MgO$ )  $\cdot nH_2O$  (10-18%) при дополнительном присутствии  $NaAlO_2$ . Порошок сплава с молибденом представлен двумя фазами: гиббситом ( $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), повеллитом ( $CaMoO_4$ ). В порошке сплава с цирконием доминирует гиббсит (89% масс.), а также присутствует интерметаллид  $Al_3Zr$  (7% масс.). Порошок из сплава В-1469 состоит из двух основных фаз:  $Al(OH)_3$  - гиббсита и байерита с моноклинной кристаллической решеткой, а также норстрандита с триклинной решеткой и  $LiAl_2(OH)_7 \cdot 7H_2O$  с гексагональной решеткой.

4. Определены микроструктура и фазовый состав керамических материалов из порошков, полученных химическим диспергированием сплавов алюминия с Si, Mg, Li, Zr и Mo. Показано, что использование порошков из легированных алюминиевых сплавов приводит к формированию композитной структуры получаемых керамик, состоящей из комбинации кристаллических фаз: для сплава с Si - корунда и нефелина, с Mg - корунда и шпинели, с Li - трех различных модификаций шпинельных фаз и корунда, с Mo - корунда и силиката, а с Zr - корунда, силиката и диоксида циркония. Структура керамики из порошка сплава с цирконием представлена дендритами, с литием - пластинами толщиной 100-600 нм и агрегатами из этих пластин, с кремнием - пластинами размером от 1 до 10 мкм, содержащими межзеренные размером

0,1-10 мкм поры. Структура керамики с Mg состоит из субмикронных и микронных гранул. Структура керамики с молибденом представлена зернами размером 1 – 10 мкм.

5. Разработана технология получения беспористого керамического материала из порошка сплава АК12, включающая горячее шликерное литье и обжиг в воздушной атмосфере при температуре не выше 1530°C. Предел прочности материала при изгибе составил 450 МПа, при сжатии - 1850 МПа, удельное электрическое сопротивление  $10^{13}$  Ом м/м<sup>2</sup>. Показано, что усадка керамики при обжиге не превышает 9%, что повышает выход годных изделий. Изоляторы, изготовленные из данного материала, прошли испытания в реальных условиях эксплуатации. Освоено серийное производство.

6. Показано, что керамика, изготовленная полусухим прессованием порошка, полученного методом химического диспергирования сплава АК12, имеет величину ударной вязкости  $8,5 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>2</sup>, сопоставимую с таковой у известных аналогов из плотноспеченной алюмооксидной керамики. Данный материал был испытан в качестве элементов броневой защиты в соответствии с ГОСТ Р 50744-95 и получено заключение о его рекомендации к применению в бронежилетах класса Бр5.

7. Показано, что химическое диспергирование алюминиевых сплавов с магнием является альтернативным способом получения полых алюмооксидных микросфер. Установлено, что выход данных микросфер в продукте повышается с увеличением содержания магния в исходном сплаве. Керамики, полученные из этих порошков, обладают сравнительно низким коэффициентом теплопроводности (коэффициент теплопроводности: при 400 °С - 0,792 Вт/м\*К, при 800 °С - 0,436 Вт/м\*К, при 1200 °С - 0,357 Вт/м\*К), который уменьшается более чем в два раза с увеличением температуры



окружающей среды. Это позволяет использовать материал в качестве теплоизолятора.

8. Показано, что керамика, изготовленная из порошка сплава В-1469, имеет открытую пористость 45%, общую пористость 51%, кажущуюся плотность 1,95 г/см<sup>3</sup>. Материал имеет при этом прочность при изгибе 51 МПа, параметр трещиностойкости 0,7 МПа•м<sup>1/2</sup>, прочность при ударной вязкости 1,5•10<sup>3</sup> Дж/м<sup>2</sup>. Испытания фильтров из данной керамики показали, что материал проявляет способность отделять радиоактивные нуклиды из водных растворов.

9. Разработана технология получения керамики на основе порошка, полученного методом химического диспергирования сплава Al-Mo, с общей пористостью 67%, открытой пористостью 60%, кажущейся плотности 1,44 г/см<sup>3</sup>. Прочность керамики при изгибе составляет 50 МПа, параметр трещиностойкости - 1,0 МПа•м<sup>1/2</sup>, прочность при ударной вязкости - 1,25•10<sup>3</sup> Дж/м<sup>2</sup>.

10. Разработана технология водного вибролитья керамического капсуля сложной конфигурации с рабочей температурой до 1800°С из массы, содержащей помимо основных зернистых фракций промышленно производимого электрокорунда, нанодисперсную добавку в количестве 3% из порошка, полученного методом химического диспергирования сплава В-1469. Добавка предотвращает расслоение формовочной массы изготовлении вибрационным литьем. Выпущена опытная партия тиглей, проведены их испытания. Термостойкость изделий, изготовленных с применением разработанной добавки, составила не меньше 10 термоциклов.

11. На основе полученных экспериментальных данных была разработана и запатентованы (патент РФ №136796, №163349, №162034, №163349, №111840) установки для получения ультрадисперсных легированных порошков гидроксида и оксида алюминия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
3. А. С. Толкачева, И. А. Павлова. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Часть 1 // Екатеринбург 2019 г. – 41-62.
4. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики / Рос. акад. наук. Межотрасл. науч.-исслед. центр техн. керамики. - М. : Наука, 1996. - 157
5. Абрамов В. Н., Карин М. Г., Кузнецов А. И. и др. Электронная энергетическая структура и оптические свойства  $Al_2O_3$  // ФТТ. 1979 Т. 21 № 1
6. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.–75 с.
7. Механический синтез в неорганической химии / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991
8. Зырянов В.В. Механический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008 Т.77, №2. С.107-137
9. Джонс В.Д. Основы порошковой металлургии. Прессование и спекание: пер. с англ. / под ред. М.Ю. Бальшина и А.К. Натансона. М., 1965 403 с.
10. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.- М.: Мир, 1979. - 568 с.
11. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: Лань, 2010. – 416 с.
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 С.

13. Ghose S., Saigal C., Maldhure A., Das S.K. Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable. Transactions of the Indian Ceramic Society. 2013 Vol. 72 No. 2 Pp. 113–118

14. Ильевич А.П. Машины и оборудование заводов по производству керамики и огнеупоров. М.: Машиностроение, 1972. - 355 с.

15. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие / И. В. Логинова, А. А. Шопперт, Д. А. Рогожников, А. В. Кырчиков - Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016. - 253 с.

16. Белявский В.В., Коваленко В.И. Технология художественной керамики. – Витебск: Издательство УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2003

17. Eva Hnatkova, Verenika Hausnerova, Petr Filipc. Evaluation of powder loading and flow properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic injection molding feedstocks treated with stearic acid // Ceramics International June 2019.

18. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. проф. И.Я. Гузмана. Москва : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.

19. Cheraitia, A. Synthesis and characterization of microporous silicaalumina membranes / A. Cheraitia, A. Ayrat, A. Julbe, V. Rouessac, H. Satha // Journal of Porous Materials. - 2010. - Vol. 17, № 3. - P. 259-263.

20. Вальдберг, А.Ю. Исследование фильтровальных свойств керамических материалов/А.Ю. Вальдберг, Т.О. Казначеева, Б.Л. Красный, В.П. Тарасовский//Химическое и нефтегазовое машиностроение. -2005. - №1. - С. 40-43.

21. 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.

22. Лукин Е. С, Андрианов Н.Т, Мамаева Н. Б и др. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой // Огнеупоры. – № 5. С. 11 – 15.

23. 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.
24. Тонкая техническая керамика; под ред. Х. Яногида : пер. с яп. – М.: Металлургия, 1986. – 278 с.
25. Kwasny, J. Characteristics of selected methods for synthesis of nanometric zirconium oxide -critical review / J. Kwasny, W. Balcerzak // Environmental Engineering. - 2017. - Vol.2. - P. 109-122.
26. Park, S.J. Synthesis of porous  $AbO_3/ZrO_2$  nanocomposites by chemical vapor deposition / S.J. Park, D.J. Choi. // Advances in Applied Ceramics. - 2017. - Vol. 116(5). - P. 236-241.
27. Khamova, T.V. Methods and Approaches of the Sol-Gel Technology for the Surface Modification of Aluminum Oxide Powders / T.V. Khamova, O.A. Shilova, S.V Khashkovskii // Glass Physics and Chemistry. - 2017. - Vol. 43 (6 ). - P. 571-584.
28. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
29. И.П.Суздаев. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
30. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осадений металлопокрытий, М.: Машиностроение - 1975.
31. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П, Основы криохимической технологии – М.: Высшая школа, 1987.
32. Алексеев А.Ф., Дякин Е.В., Палеха К.К. и др. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом // Порошковая металлургия, 1990. №1. С.1-4.

33. Лопато Л.М., Дудник Е.В., Зайцев З.А. и др. Применение криохимического метода получения порошков в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-MgO$  // Порошковая металлургия, 1992. №6. С.51-53.

34. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи физических наук, 1981. Т.133. №4. С.653-692.

35. Леонтьева О.Н., Алымов М.И., Теплов О.А. Гетерофазный синтез железомедных порошков // Физика и химия обработки материалов, 1996. №5. С.105-109.

36. Штернберг А.А. Управление процессом выращивания кристаллов в автоклавах — В кн.: Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях.

М.:Наука, 1970, с.199-211.

37. Бутузов В.П., Лобачев А.Н. Некоторые итоги работ по синтезу и выращиванию

кристаллов гидротермальным методом. - Рост кристаллов, т.9. М.:Наука, 1972, с.13-24.

38. Toth A., Mohai M., Ujvari T., Bertoti I. Nanomechanical properties of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing a-C:H films prepared by RF plasma beam CVD// Thin Solid Films, 2005. V.482. P.188– 191.

39. Kriechbaum G.W., Kleinschmidt P. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydrothermal syntesis // Angew. Chem. Adv. Mater, 1989. V.101. №10. P.1446-1453.

40. Kohlschütter V. Topochemische Reaktionen // Helvetica Chimica Acta. 1929. Vol. 12, № 1. P. 512-529.

41. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А, Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электрометаллургия, 1999. №3. С.33-41.

42. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии М.: Металлургия, 1988. 448 с.

43. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий, М.: Машиностроение - 1975.

44. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Современный уровень электроискровой обработки и некоторые научные проблемы в этой области // Электроискровая обработка металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1957 Вып. 1 С. 9–37.
45. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П., Основы криохимической технологии – М.: Высшая школа, 1987.
46. Лопато Л.М., Дудник Е.В., Зайцев З.А. и др. Применение криохимического метода получения порошков в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-MgO$  // Порошковая металлургия, 1992. №6. С.51-53.
47. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва, 1993. Т.29. №6. С.111-116.
48. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А., Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электротехнология, 1999. №3. С.33-41.
49. Шевченко В.Я., Баринов С.М., Техническая керамика. – М.: Наука, 1993 – 165 с.
50. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий, М.: Машиностроение - 1975.
51. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии.– 2002.– Т. 71. № 6.– С. 559-585.
52. Назаров В.В. Коллоидно-химические принципы золь-гель методов получения материалов: дис. ...док хим. Наук. М., 1995. 487 с.
53. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение. (Обзор)// Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. Сборник научных трудов под ред. акад. А.П. Шпака. Т. 1. № 1. Киев: Академперіодика. 2003. С. 9-83.
54. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема/Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - М.: Академкнига, 2004. - 208 с.
55. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков на спекание и микроструктуру керамики / Е.С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №1. С. 5–13.
56. Матренин, С.В. Техническая керамика: Учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.

57. Андреева, А.Б. Стабилизация двуокиси циркония комбинированными добавками и изучение их устойчивости / А.Б. Андреева, Э.К. Келер, Леонов А.И. // Огнеупоры. – 1970. – С.45–48.
58. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. – М.: – Металлургия, 1978. – 471 с.
59. Черепанов, А.М. Высокотемпературные материалы и изделия из оксидов / А.М. Черепанов, С.Г. Тресветский. – М.: Металлургия, 1964. С. 197–232.
60. Калпакли Й, Исследование свойств изделий из кальцинированного магнезита с добавкой  $TiO_2$  / Й. Калпакли // Новые огнеупоры. – 2008. – № 7.
61. Chen, X.M. Study of  $Al_2O_3$  matrix ceramic foam/X.M. Chen//China Ceram. - 2001. – Vol. 37, № 6. – P. 21–62. Красный, Б.П. Свойства пористой проницаемой керамики на основе монофракционных порошков корунда и нанодисперсного связующего/ Б.П. Красный, В.П. Тарасовский, А.Б. Красный, А.П. Кутейникова//Стекло и керамика. – 2009. - №6. – С.18-21.
63. Ратько, А.И. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического  $SiO_2$  /А.И. Ратько, А.И. Иванец, С.М. Азаров//Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, №7. - С.883-889.
64. Zivcova-Vlckova, Z. Microstructural comparison of porous oxide ceramics from the system  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  prepared with starch as a pore-forming agent / Z. Zivcova-Vlckova, J. Locs, M. Keuper, M. Chmelickova // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32, № 10. – P. 2163-2172.
65. Мицинов, Б.П. Оптимизация условий получения пористой керамики гелевым литьем субмикронного порошка диоксида титана/ Б.П. Мицинов, С.Е. Порозова//Современные проблемы науки и образования. – 2015. - №2-2. – С.164.
66. Морозова, Л.В. Золь-гель синтез нанокристаллической алюмомагниево-шпинели и получение на ее основе плотной, пористой и прозрачной керамики/Л.В. Морозова, О.Л. Белоусова, Т.И. Панова, Р.С.

Шорников, О.А. Шилова//Физ. и химия стекла. – 2012. - №6 (38). – С.768-776.  
161

67. Vajpai, S.K. The use of cotton fibers as reinforcements in composites/  
Vajpai S.K., Mary G., Chand N. //Biofiber reinforcement in composite materials. -  
2015. - P. 320-341.

68. Ма, Б. Влияние параметров технологического процесса на  
производство и свойства пористой керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Б. Ма, И. Ли, Г.  
Лиу, Ч. Ли //Новые огнеупоры. – 2014. - №12. –С. 43-50.

69. Сомия С. Современные направления в технологии производства  
высокодисперсных порошков // Кэмикору энд дианиорингу, – 1984, – № 4, С.  
21 – 26.

70. Перепелицын, В.А. Плавленная шпинель – перспективный материал  
для производства новых огнеупоров / В.А. Перепелицын, [и др.] // Новые  
огнеупоры. – 2002. – № 4. – С. 89–94.

71. Совершенствование специализации ЦКП МГИУ «Наукоемкие  
технологии в машиностроении» в области керамических материалов для  
разработки, производства и комплексного исследования новых  
наноструктурированных алюмооксидных керамик с повышенным уровнем  
служебных параметров: отчёт о НИР / Шляпин. А.Д. – 16.552.11.7082. – 1 этап.  
(2012 год).

72. Гузман И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика.М.:  
Металлургия, 1971. 283 с.

73. Кащеев И. Д. Производство огнеупоров. М.: Metallurgy, 1995. 209  
с.

74. Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с  
регулируемой структурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на  
спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. -  
1996. - № 1. - С. 5-14.



75. Мияути, К. Спекание прозрачной керамики. / Мияути К., Тода Г. // Перевод с японского языка статья из журнала «Сэрамиккусу». – 1979. – Т.12. - №1. – С.13-23.

76. Yawei L., Nan L., and Runzhang Y., "Carbothermal Reduction Synthesis of Aluminium Oxynitride Spinel Powders at Low Temperatures," J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16 [3]. P. 185–186.

77. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. J. Am.Ceram.Soc., 2005, 88 [2]. P. 450-452.

78. Шарапова В.В. Современные тенденции использования муллитокремнеземистых огнеупоров при производстве конструкционных материалов / В.В. Шарапова // Новые огнеупоры. 2013 - № 11. – С. 47-51

79. Аксельрод Л. М. Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107-123.

80. Подкорытов А. Л, Комплексный подход к футеровке промежуточных ковшей с целью увеличения серийности разливки открытой струей // А. П. Подкорытов, П. Вольф, И. Ю. Семион [и др.] // Сталь. — 2013. — №

81. Гартен В. Комплектация и оснащение технологического участка заделки монолитной футеровки сталеразливочных ковшей металлургического предприятия: тезисы докладов на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14—15 марта 2013 г., Москва) / В. Гартен // Новые огнеупоры.-2013.-№ 3.-С. 18.

82. Бакалова Т. В. Повышение плотности алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глиносодержащего сырья: тезисы докладов на Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14—15 марта 2013 г., Москва)/ Т. В. Бакалова, Н. С.Крашенинникова, А. А. Решетова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 28.

83. Борисова Ю. А. Опыт эксплуатации периклазоуглеродистой футеровки в сталеразливочных ковшах электросталеплавильного цеха // Ю. А. Борисова, Е. В. Мурашко, Н. А. Босякова [и др.] // Сталь.— 2012. — № 3.—С. 33-36.
84. Абдрахманов Р. И. Эксплуатация сталеразливочных ковшей с различными огнеупорными футеровками I Р. И. Абдрахманов, С. В. Шевенко, А. Ю. Игонин // Сталь, —2012, — № 3. —С. 30-33.
85. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с., ил.
86. Поры: их классификация и роль в реальных структурах огнеупорных материалов / И.Г. Марясев, Л.М. Михайловская, Л.Д. Бочаров, Е.Ф. Чайка, Д.А. Терещенко, А.А. Платонов, Г.Р. Платонова // Новые огнеупоры . – 15/06/2011 . – № 6 . – С. 99-109.
87. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров, М., "Металлургия", 1978г., 376 с., илл.
88. Строительные материалы. Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Строительные\\_материалы](https://ru.wikipedia.org/wiki/Строительные_материалы) – [Электронный ресурс].
89. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. – М.: Metallurgy, 1982. – 208 с.
90. Хорошавин, Л.Б. Магнезиальные огнеупоры: справочник / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В. А. Кононов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 575 с.
91. Изготовление огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья / П. М. Плетнев, Д.С. Тюлькин, В.А. Богданов // Новые огнеупоры. –2013. – № 10. –С. 8–12.
92. А. С. Толкачева, И. А. Павлова. общие вопросы технологии тонкой керамики. Учебное пособие Рекомендовано методическим советом Уральского федерального университета 2001, стр 56-62.

93. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов : учеб. пособие / А.А. Крупа, В.С. Городов. Киев : Выща шк., 1990. 399 с.
94. Кащеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров : учеб. пособие / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. Москва : Интермет Инжиниринг, 2007. 752 с.
95. Roosen, A. Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders / A. Roosen, H. K. Bowen // J. Amer Ceram. Soc. –1988. – Vol. 71, № 11. – P. 970–977.
96. Лукин Е.С. Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, Н.А. Попова // Конструкции из композиционных материалов. – 2001. – №3. – С. 28–38.
97. Казакевич С.С. О зависимости уплотнения шамотных масс от давления при полусухом прессовании // Огнеупоры. – 1957. – № 7. – С. 120 – 123.
98. Buyakova S.P., Promakhov V.V., Kulkov S.N. Thermal tests and their effect on micro- and macrostructure of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> // Powder Metall. Met. Ceram., – 2012. – Vol. 51, No. 5–6. – P. 267–272.
99. Агеев С.В., Гиршов В.Л. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии // Металлообработка. 2015. №4(88). С. 56-60.
100. Джеймс П. Дж. Процессы изостатического прессования: пер. с англ. / под ред. И.И. Папирова, Я.Д. Пахомова. М.: Металлургия, 1990. 192 с.
101. Кульков. С.Н Буякова., С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония Российские. Нанотехнологии. 2007. т №1 – 2, с. 119 – 132.
102. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий // Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей. – М.: Госэнергоиздат, 1961 г. – с 19-249.

103. А. С. Толкачева, И. А. Павлова. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Часть 1 // Екатеринбург 2019 г. – 41-62.
104. Абрамсон И.Д. Керамика для авиационных двигателей, Оборонгиз, Москва, 1963 г. с. 9-48
105. Поляков А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов, Радио и связь, Москва, 1989 г. – 65-77.
106. Кащеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров : учеб. пособие / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. Москва : Интермет Инжиниринг, 2007. с. 97-121.
107. Балкевич, В.Л. Техническая керамика : учеб. пособие для вузов / В.Л. Балкевич. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Строй- издат, 1984. с. 187-256.
108. Белинская Г.В., Выдрик Г.А. Технология электровакуумной и радиотехнической керамики. М.: Энергия 1977, с. 299-335.
109. Малова А.Н. Технология материалов в приборостроении. М.: Машиностроение, 1969, с. 412-440.
110. Григорьев М.В., Кульков С.Н. Фазовый состав, структура и удельная поверхность порошковых систем на основе корунда различной дисперсности // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии – 2009. – № 2(3). – С. 294-300.
111. Zorzi J. E., Perottoni C. A., Jornada J. A. H. Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts // Industrial Ceramics. – 2003. – Vol. 23. – P. 47-49.
112. Кукуй Д.М., Скворцов В.А., Эктова В.Н. Теория и технология литейного производства. – Минск: Дизайн ПРО, 2000. – 416 с.
113. Чуркин Б.С., Гофман Э.Б., Майзель С.Г. и др. Технология литейного производства. - Екатеринбург: Изд-во Урал.гос.проф.- пед. Ун-та, 2000. – 662 с

114. Жуковский С.С. Прочность литейной формы. – М.: Машиностроение, 1989. – 288 с
115. Зайдель А.Н., Шрейдер Е.Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение. — М.: Наука, 1976.
116. Samson J. A.R. Techniques of Vacuum Ultraviolet spectroscopy: London, 1967, – Vol. 7. – P. 78-89.
117. Масленникова Г.Н. Технология электрокерамики. М.: Энергия, 1974, с. 218-224.
118. Выдрик, Г.А. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики / Г.А. Выдрик, Н.С. Костюков. Москва : Энергия, 1971. 322 с
119. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. проф. И.Я. Гузмана. Москва : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.
120. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов : учеб. пособие / А.А. Крупа, В.С. Городов. Киев : Выща шк., 1990. с. 399-402.
121. Кащеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров : учеб. пособие / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. Москва : Интермет Инжиниринг, 2007. 348 с.
122. Кайнарский, И. С. Процессы технологии огнеупоров / И.С. Кайнарский. Москва : Металлургия, 1969. 352 с.
123. Семериков, И.С. Химическая технология керамики : учебнометодическое пособие / И. С. Семериков, Н.А. Михайлова. Екатеринбург : УрФУ, 2011. 114 с.
124. Андрианов, Н. Т. Практикум по технологии керамики : учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Власов. Москва : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. 336 с.
125. Ольховский И.А., Торопов С.А., Гарцуев А.Е. Влияние параметров вибрации на свойства многошамотных, высокоглинозёмистых и форстеритовых изделий, Труды ВОСТИО, № 10, 1970, с.90-95.

126. Разработка и исследование композиционных огнеупорных материалов на основе модифицированных дисперсных систем/ В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Н.С. Бельзман и др.// Новые огнеупоры. –2009. – № 11. –С. 35–41.
127. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. / Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1990. – 270 с.
128. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.
129. Ливийский Ю. К, Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия. 1974.264 с.
130. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. Высокоплотная кварцевая керамика/ Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т.//– Огнеупоры, 1968. № 8, с. 45–51.
131. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. О некоторых особенностях щликерного литья керамики из кварцевого стекла/ Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т.// – Стекло и керамика. 1968, № 5, с. 19-22.
132. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. / Под ред. Прянишникова В. П М.: Мир, 1982. 1127 с.
133. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
134. Пивинский Ю. Е, Бевз В. А., Митякин П. Л. Основные принципы получения высококонцентрированных суспензий кварцевого песка // – Огнеупоры, 1979, № 3, с. 46–57.
135. Титов В. Л., Седых Ю. Р. – Энергетическое строительство, 1985, № 9с. 31-32.
136. Песчанская В. В. Влияние длительности помола электрокорунда на свойства низкоцементного бетона / В. В. Песчанская, А. С. Макарова // Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 57. – С 504 – 509.
137. Земляной, К. Г. Влияние способа получения дисперсионных порошков огнеупорных материалов на их свойства: сборник материалов всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых

конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства». – Сыктывкар, 2002. – С. 166–260.

138. Кащеев, И. Д. Влияние способа измельчения порошков электроплавленного корунда на их свойства / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2004. – № 7. – С. 512–522.

139. Гавриш, Д. И. Огнеупорное производство. В 2-х т. т. 2. – М.: Металлургия, 1965. – 584 с.

140. Arak, S. Refractory Industry in Japan and the Japan Refractories Association. // Taikabutsu overseas. – 1999. – vol. 19, № 2. – P. 54–56.

141. Полубояринов, Д. Н. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский. – М.: Промстройиздат, 1960. – 231 с.

142. Трифонов, Ю.Г. Структура и свойства керамических материалов из химически диспергируемых литийсодержащих алюминиевых сплавов: дис. кандидата технических наук: 05.16.09 / Ю.Г. Трифонов. – М., 2013. – 110 с.

143. Батракова, А.И. Исследование структуры и фазового состава новых керамических материалов, полученных из порошков оксида алюминия, содержащего ионы лития: диплом. работа. / А.И. Батракова. – М., 2013. – 113 с.

144. Гуреева, М.А. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств [Электронный ресурс] / М.А. Гуреева, О.Е. Грушко, В.В. Овчинников // Научные публикации сотрудников ВИАМ. - 2008. Режим доступа: <http://viam.ru/public/files/2008/2008-205182.pdf>.

145. Шамрай, В.Ф. Структурные состояния материала прессовок и листов сплава системы Al-Cu-Li, легированного серебром [Электронный ресурс] / В.Ф. Шамрай, О.Е. Грушко, В.Н. Тимофеев и др. // Научные публикации сотрудников ВИАМ - 2009. Режим доступа: <http://viam.ru/public/files/2009/2009-205312.pdf>.

146. E.A. Starke Jr., F.S. Lin, Met. Trans. A 13A (1982) 2259-2269.
147. Хайри, А.Х. Структура и свойства бемита, получаемого в качестве побочного продукта при производстве водорода / А.Х. Хайри, А.Ю. Омаров // МИО.-2009.-№4.
148. Olivera Novitovic1, Zeljko Kamberovic2, Aleksandar Novitovic/ Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES/ Effect of heating rate on precipitation of peak-aged al-li (8091) alloy - a quantitative approach - 2010.
149. Омаров, А.Ю. Исследование фазового состава алюминиево–магниевого керамик, получаемых из сплавов алюминия с содержанием магния 0,6 и 6% / А.Ю. Омаров, О.Л. Сидорцова, Ю.Г. Трифонов, А.Д. Шляпин // Машиностроение и инженерное образование. – 2013. – № 2. – С. 49–52.
150. The structure, phase composition and rheological properties of powders obtained by chemical dispersion of Al alloys with Mo, v and Zr / Omarov A.Y., Shlyapin A.D. Solid State Phenomena. 2018. T. 284. C. 167-175.
151. Structure and phase formation mechanism for hollow spheres of aluminum-magnesia spinel in obtaining powders by chemical dispersion of aluminum-magnesium alloys // Vasin A.A., Tarasovskii V.P., Smirnov A.V., Omarov A.Y., Reznichenko A.V., Skakova T.Y. / Glass and Ceramics. 2020. T. 77. № 1-2. C. 3-8.
152. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. / под ред А. А. Ищенко. — М. : Изд-во «Академия», 2010, С. 33-38.
153. Eva Hnatkova, Berenika Hausnerova, Petr Filipc. Evaluation of powder loading and flow properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic injection molding feedstocks treated with stearic acid // Ceramics International June 2019.
154. Орлов С.В. Плотная корундовая керамика с пониженной температурой спекания. – дим к.т.н. – М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 1993. С. 97 – 112.



155. Литвин Б.Н., Демьянец Л.Н. Получение монокристаллов нефелина гидротермальным способом // Кристаллография. – 1962. – Т. 7. вып. 4. – С. 643-644.

156. Шепелев И.И., Дашкевич Р.Я., Головных Н.В., Пихтовников А.Г., Горбачёв С.Н., Мухин Н.П. Вовлечение в переработку некондиционного нефелинового сырья с применением глинозёмсодержащих добавок // Цветные металлы Сибири. – 2011: матер. III междунар. конгресса. – Красноярск, Россия, 2011. – разд. 11. – С.88-91.

157. Пихтовникова А.Г., Данилов Д.А., Мухин Н.П., Шепелев Н.И. Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию производства глинозёма // Цветные металлы Сибири – 2010: матер. II междунар. конгресса. – Красноярск, Россия, 2010. – разд. 5 – С. 412-414.

158. Андриевский Р.А, Прочность спеченных тел // Порошковая металлургия. 1982. № 1.С 37-42.

159. Davis R.F., Carter CM.(Jr.), Lane J.E. Deformation behavior of silicon carbide at elevated temperatures: A review // Ceram. mater, and components for engines. Lubeck: DKG, 1986. P. 675-682.

160. Трифонов, Ю.Г. Структура и свойства керамических материалов из химически диспергируемых литийсодержащих алюминиевых сплавов: дис. кандидата технических наук: 05.16.09 / Ю.Г. Трифонов. – М., 2013. – 110 с.

161. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: справочное изд.: в 2 кн. / под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Грищенко. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – Кн. 2: Служба огнеупоров. – 656 с.

## **Приложение 1**

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

И.А. Посельский



«13» августа 2025 г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ  
изготовления изоляторов из синтезированного порошка оксида алюминия

ООО "НПК "Автоматизированные Решения"

Москва 2025

## **1. Характеристики изделия**

### **1.1. Наименование и описание продукта**

Изоляторы из синтезированного порошка оксида алюминия (далее – изолятор) предназначены для обеспечения правильного позиционирования контактов разъема и обеспечения электрической изоляции между контактами. Обозначения изделия изделие 021; изделие 022; изделие 023; изделие 023-01; изделие 024; изделие 025; изделие 025-01.

Химический состав:  $Al_2O_3$  не менее 89,7% (масс.)

Общая пористость: не более 0,9%.

Плотность материала лабораторного образца не менее 3,90 г/см<sup>3</sup>.

### **1.2. Требования к упаковке. Условия безопасности применения, хранения, транспортировки.**

Изоляторы: изделие 021; изделие 022; изделие 023; изделие 023-01; изделие 024; изделие 025; изделие 025-01 должны храниться в небьющихся емкостях, упакованы послойно в мягкую подложку. Хранить изоляторы следует в упаковке при нормальных климатических условиях.

Специальных требований по хранению и транспортировке изоляторов нет.

## **2. Технологическая схема изготовления изоляторов**

### **2.1. Общая схема технологического процесса**

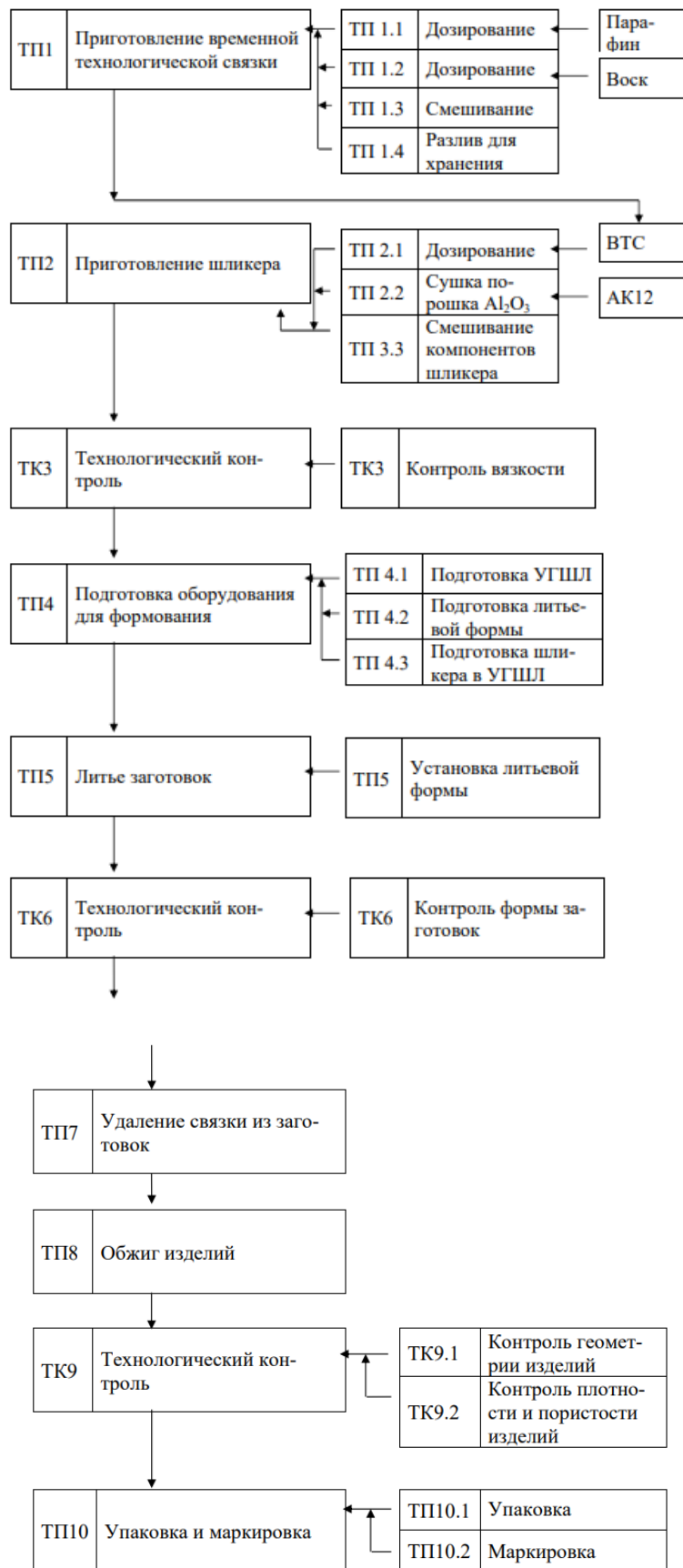
В технологической схеме используют следующие обозначения стадий:

«ТП» – стадии основного технологического процесса;

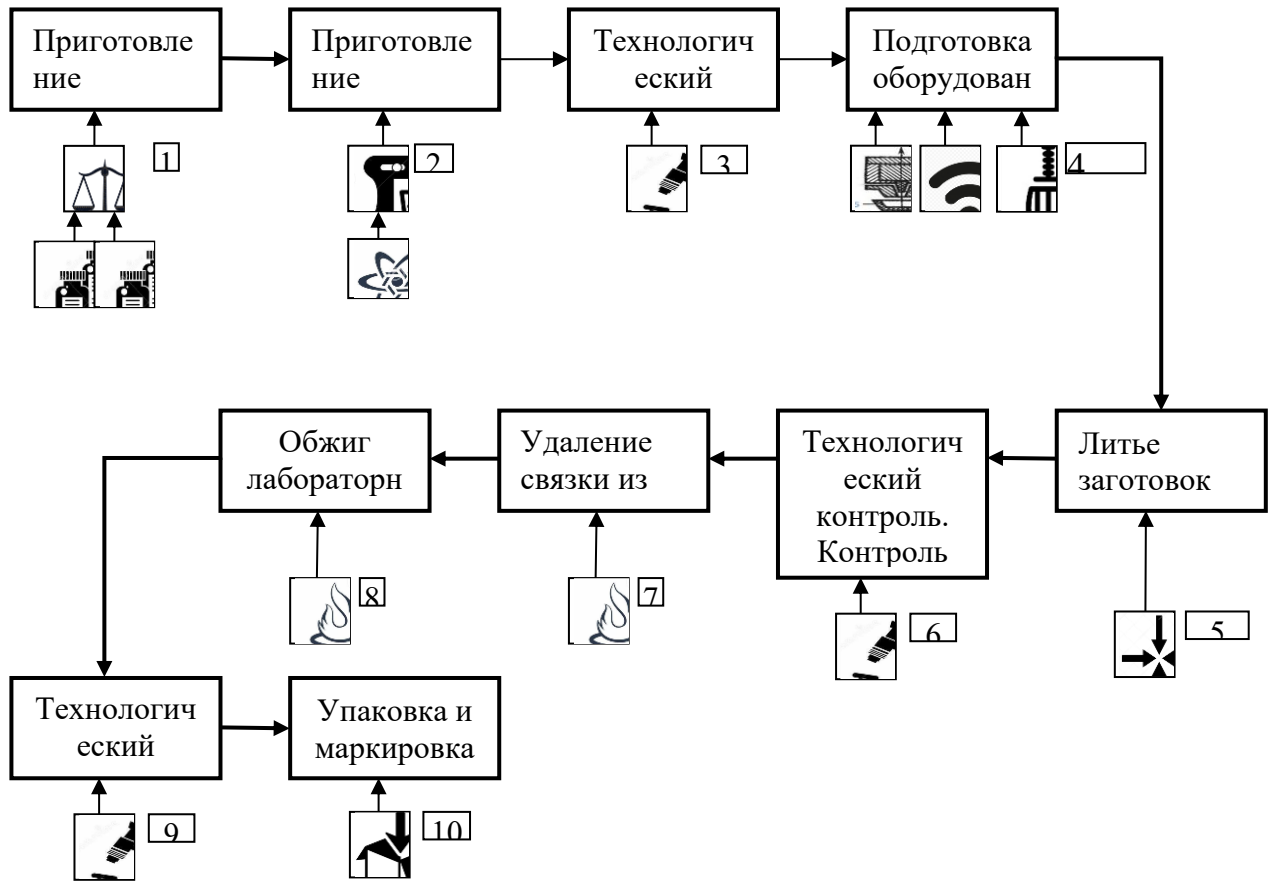
«ТК» – стадии технологического контроля;

«УМ» – стадии упаковки и маркировки продукции.

Технологическая схема изготовления изоляторов



## 2.2. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования



## Спецификация оборудования

Обозначение	Наименование	Количество единиц	Материал рабочей зоны, способ защиты	Техническая характеристика	Регистрационный номер
1	2	3	4	5	6
1	Лабораторные весы AND 3000	1	-	предел взвешивания 3 кг, точность взвешивания 0,001 г	-
2	Водяная баня	1	-	6 гнезд, точность поддержания температуры $\pm 2$ , нагрев до 100°C	
3	Литьевая форма	1	сталь	Приложение Б	
4	Установка горячего шликерного литья	1	-	Максимальная температура в баке 90°C; максимальная температура в литнике 90°C.	
5	Компрессор	1		Макс. производительность компрессора 140 л/мин, максимальное давление 5 бар	
6	Комплект визуального измерительного контроля «БК-Эксперт»	1	-	-	
7	Сушильный шкаф SNOL 24/300	1	-	предельная темп до 300 °C	
8	Печь муфельная ТК.15.1750.1Ф	1	-	До 1700°C	
9	Аналитические весы AND GH-300	1	-	Взвешивание с точность 0,0002 грамма и с максимальным пределом 320 грамм. Класс точности I (специальный) по ГОСТ 53228-08	
10	Упаковочная тара	-	полиэтилен, пенополиуретан	-	

## 1. Характеристика сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов

Наименование	Обозначение	Сорт или артикул	Показатели, обязательные для проверки	Примечание
1	2	3	4	5
Основное сырьё				
Порошок оксида алюминия	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AK12	Средний размер частиц 2,8 мкм	Основное сырьё
Парафин	T-2	ГОСТ 23683-89 Парафины нефтяные твердые. Технические условия.	Температура плавления 52,0 - 56,0 °С	Для приготовления связки
Воск		Производственный по ГОСТ 21179-2000 Воск пчелиный. Технические условия	Температура плавления 63,0 - 66,0 °С	Для приготовления связки
Вспомогательное сырьё и инструменты				
Выпарительная чашка		ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия		Для высушивания порошка
Кислота олеиновая		ГОСТ 7580-91 Кислота олеиновая техническая. Технические условия		Для смазки литевой формы



## **2. Изложение технологического процесса**

### **ТП 1 Приготовление технологической связки**

Для приготовления шликера в качестве временной технологической связки (ВТС) используют смесь парафина и пчелиного воска. Соотношение компонентов: 88% масс. первого компонента и 12% масс. второго. Данные компоненты расплавляют в стальном стакане на водяной бане при температуре 80 – 90 °С до получения жидкой однородной массы. Приготовленную связку переливают в удобную для хранения емкость и охлаждают на воздухе.

Взвешивание компонентов производят на технических лабораторных весах AND GF-3000, Япония или аналогичных.

При работе с термопластичными органическими веществами необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

### **ТП 2 Приготовление шликера**

Перед приготовлением шликера производят сушку порошка  $Al_2O_3$  синтезированного из сплава АК12 (далее порошок) до постоянства массы при температуре 110 – 120°С.

Далее в стальной стакан, разогретый на водяной бане до 90°С, помещают связующее и выдерживают до полного плавления. Небольшими порциями разогретый порошок засыпают в стальной стакан и равномерно перемешивают до образования однородной массы. Содержание ВТС в готовом шликере должно составлять 9 % масс. от массы порошка.

Сушку порошка проводить в сушильном шкафу (SNOL 24/300) или аналогичных.

Взвешивание производится на технических лабораторных весах AND GF–3000, Япония или аналогичных.

### **ТК 3 Технологический контроль**

#### **ТК 3.1 Контроль вязкости**

Вязкость шликера контролируют с помощью вискозиметра fungilab premium prer 401127. в соответствии с ГОСТ 25271-93 на вискозиметре fungilab premium prer 401127.

Вязкость полученного шликера должна составлять от 42000 мПа·с до 48000 мПа·с.

В шликер с высокой вязкостью для её снижения добавляют ВТС по 0,5% масс. от массы порошка по п. ТП 2.

В шликер с пониженной вязкостью добавляют разогретый порошок по п. ТП 2 по 3 – 4% масс от общей массы порошка.

При работе с реактивами необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

### **ТП 4 Подготовка оборудования для формования**

#### **ТП 4.1 Подготовка литьевой формы**

Литьевую форму перед использованием тщательно осматривают. Форма не должна иметь на рабочих поверхностях заметных царапин, задигов и вмятин. Литьевая форма должна быть полностью исправна и собираться, и разбираться без значительных усилий. Литьевая форма должна быть тщательно очищена от загрязнений. Перед использованием литьевую форму необходимо смазать тонким слоем олеиновой кислоты.

#### **ТП 4.2 Подготовка установки горячего шликерного литья и шликера к литью**

Перед проведением работ на установке горячего шликерного литья (УГШЛ) ее осматривают на предмет наличия повреждений механических и электрических частей. Производить работы на неисправном оборудовании строго запрещено.

Металлический стакан со шликером помещают в УГШЛ и закрывают металлической крышкой, в центре которой расположен металлический стержень с лопастной мешалкой.

Подать питание на УГШЛ и компрессор. Включить щит 1 электропневмоуправления тумблером на его правой стенке. На щите управления необходимо включить нагрев бака и литника и задать температуру 77°C и 72°C соответственно на двухканальном измерителе-регуляторе температуры.

Кнопками ↑ и ↓ выбрать 2 канал (канал управления нагревом бака)

Перейти в режим программирования, нажав кнопку «ПРОГ» и кнопками ↑ и ↓ установить требуемую величину температуры шликерного бака

Кнопками ↑ и ↓ выбрать 1 канал (канал управления нагревом бака)

Перейти в режим программирования, нажав кнопку «ПРОГ» и кнопками ↑ и ↓ установить требуемую величину температуры литника

Включить лопастную мешалку для перемешивания шликера, задав скорость вращения двигателя от 20 до 30 об/мин. Включить автоматическое возвратно-поступательное вертикальное перемещение бака тумблером «автомат – ручной» на передней панели блока управления нагревом. Включить вакуумный насос для откачки воздуха из бака тумблером «вакуумный насос». Производить перемешивание и вакуумирование в течение не менее 20 мин.

Далее установить ручное перемещение бака, выключить вакуумный насос. Увеличить скорость вращения мешалки до 50 об/мин для разбрызгивания шликера с лопастей на стенки бака, вращать мешалку в течение не менее 30 сек.

Снять металлическую крышку с мешалкой и установить крышку с центральным отверстием под литник. Перед установкой литника в отверстие

крышки положить резиновую прокладку для отделения крышкой и литника. Установить литник в отверстие крышки на прокладку.

### **ТП 5 Литье заготовок**

На блоке управления давлением установить давление в баке и в литнике 2,2 атм.

По центру литника расположить литьевую форму литниковым отверстием вниз. Перевести бак в верхнее положение до упора, обеспечив плотное соединение между литником и литьевой формы.

Для заполнения формы подать воздух под давлением в бак, нажав педаль УГШЛ на 1 – 2 сек. Литьевая форма заполняется шликером. При отпускании педали давление в баке автоматически стравливается.

Далее нужно перевести бак в нижнее положение, снять форму с литника и извлечь полуфабрикат из литьевой формы.

При выполнении работ по формообразованию полуфабриката необходимо применять средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки).

### **ТК 6 Технологический контроль. Контроль формы заготовок**

Контроль качества отливок производят после извлечения отливки из формы. Контроль на наличие дефектов производят визуально. На поверхности заготовки образца не должно быть сколов, трещин, полостей, заметных неровностей и царапин.

Не прошедшие контроль лабораторные образцы подлежат переработке.

При выполнении технологического контроля необходимо применять средства индивидуальной защиты (резиновые перчатки, халаты, фартуки).

### **ТП 7 Удаление связки из заготовок**

Удаление связующего из отформованных изделий проводят в муфельной печи СНОЛ–24/300. Для этого отливки укладывают в керамический тигель или капсулу, заполненный сажей П803 и засыпают слоем сажи толщиной не менее 10 мм, расстояние между изделиями 10мм. Нагрев до 70°С со скоростью 70°С/час. Продолжительность изотермической выдержки должна составлять 10 ч. при температуре 70°С. Далее температуру увеличивают до 300°С и производят изотермическую выдержку продолжительностью 10 час. После этой термообработки остывшие изделия вынимают из засыпки просеиванием на сите с размером отверстий 1 мм.

При работе с нагревательными устройствами необходимо применять средства индивидуальной защиты (термоизолирующие перчатки, халаты, фартуки).

### **ТП 8 Обжиг изделий**

Для обжига изделия устанавливают на огнеупорную подложку и закрывают керамическим тиглем. Подложку с заготовками помещают в печь ТК.15.1750.1Ф. Обжиг изделий проводят по следующему режиму: нагрев со скоростью 200°С/ч, выдержка в течение 2 ч при температуре 1530°С.

При работе с нагревательными устройствами необходимо применять средства индивидуальной защиты (термоизолирующие перчатки, халаты, фартуки).

После завершения процесса обжига тигли остывают совместно с печью до температуры 200°С. Затем подложку с обожженными изделиями извлекают из печи, устанавливают на огнеупорную подставку и охлаждают до комнатной температуры.

## **ТК 9 Технологический контроль**

### **ТК 9.1 Контроль геометрии изделий.**

Контроль геометрии обожженных изделий выполняют визуально-измерительным методом с применением визуально измерительного комплекта «ВК-Эксперт» (или аналогичного).

Не допускается выпуклая или вогнутая поверхность торца, боковых стенок. Обожженные лабораторные образцы не должны иметь видимых сколов, трещин, полостей и светлых или темных точек.

Не прошедшие контроль лабораторные образцы подлежат утилизации.

При проведении работ необходимо применять средства индивидуально защиты (резиновые перчатки, халаты, фартуки).

### **ТК 9.2 Контроль плотности и пористости лабораторных образцов.**

Контроль плотности и пористости лабораторных образцов осуществляется по Методике определения водопоглощения и пористости керамических материалов МИ 006ЦКП-11-2017.

Открытая пористость изоляторов должна быть не более 0,9%. Кажущаяся плотность изоляторов должна быть не менее 3,90 г/см<sup>3</sup>.

Не прошедшие контроль изоляторы подлежат переработке или утилизации.

При проведении работ необходимо применять средства индивидуальной защиты (резиновые перчатки, халаты, фартуки).

## **УМ 10 Упаковка и маркировка**

Изоляторы, успешно прошедшие контроль, передаются на упаковку и маркировку.

### **УМ 10.1 Упаковка**

Изготовленные изоляторы упаковывают в небьющуюся тару, упакованы послойно в мягкую подложку. Хранить изоляторы следует в упаковке при нормальных климатических условиях. Емкости с изоляторами

закрывают и опечатываются. Специальных требований по хранения и транспортировке изоляторов нет.

### ТП 10.2 Маркировка

На емкости с упакованными изоляторами наносится этикетка любым доступным способом, обеспечивающим ее сохранность и читаемость весь срок хранения.

На емкости клеится этикетка, на которую несмываемым маркером наносится наименование материала, дата изготовления, вес нетто, номер партии. Этикетка должна быть изготовлена из материала не боящимся воды.

Допускается изготовление этикеток на принтере.

### 3. Материальный баланс

Израсходовано		Получено	
Наименование сырья	Значение	Наименование конечного продукта, отходов и потерь	Значение
1	2	3	4
Синтезированный порошок $Al_2O_3$ АК12	800 г	Изоляторы керамического материала	800 г
Органическая связка СВ-5	72,0 г		
		Потери технологические	72,0 г
Итого:	872,0 г	Итого:	872,0 г

Формула материального баланса

$$M_{\text{исх. с.}} = M_{\text{гот. пр.}} + M_{\text{потерь технологические}}$$

Где  $M_{\text{исх. с.}}$  – масса исходного сырья;

$M_{\text{гот. пр.}}$  – масса готового продукта;

$M_{\text{потерь технологические}}$  – Масса потерь в процессе изготовления

$$872,0 \text{ г} = 800 \text{ г} + 72,0 \text{ г}$$

Расчет выхода готового продукта, в %:

$$\eta_{\text{вых}} = (M_{\text{гот. пр.}} / M_{\text{исх. с.}}) * 100\%$$

где  $\eta_{\text{вых}}$  – практический выход;

$M_{\text{гот. пр.}}$  – масса готового продукта;

$M_{\text{исх. с.}}$  – масса исходного сырья.

$$\eta_{\text{вых}} = (800/872,0) \times 100\% = 91,7 \%$$

Расчёт потерь, в %:

$$\eta_{\text{потерь}} = 100\% - \eta_{\text{вых}}$$

где  $\eta_{\text{потерь}}$  – материальная трата.

$$\eta_{\text{потерь}} = 100\% - 91,7\% = 8,3\%$$

#### **4. Переработка и обезвреживание отходов производства**

Составные части полуфабриката химически инертны, не содержат токсичных элементов и материалов, не представляют опасности для жизнедеятельности и подлежат переработке в обычном порядке.

В процессе приготовления шликера возможно рассыпание порошка и связки будущего полуфабриката. Порошок и связка химически инертны, не представляют опасности для жизнедеятельности и подлежат утилизации в обычном порядке.

В процессе приготовления шликера часть суспензии остается на стенках металлического стакана. При мойке металлического стакана его необходимо нагреть до 90°C и при помощи хлопчатобумажной ткани удалить остатки шликера с поверхности. Ткань со шликером подлежит утилизации как обычный мусор.

При обжиге лабораторных образцов выделяются водяные пары и незначительное количество углекислого газа, которые удаляются вентиляцией. Вентиляционные газы, содержащие водяные пары и незначительное количество углекислого газа, в переработке не нуждаются.



**Перечень и характеристика отходов, перерабатываемых на отдельных стадиях производства.**

Наименование отхода и место его образования (номер стадии по схеме)	Наименование и номер по схеме оборудования, в котором собирается отход	Количество отхода			Характеристика отхода				Наименование и номер стадии, на которой перерабатывается отход
		От одной технологической операции или в единицу времени	В пересчете на 1 кг конечного продукта производства, кг		Агрегатное состояние; плотность	Наименование веществ, подлежащих переработке	Содержание ценных веществ в отходе		
			кг	м3			До обработки	После обработки	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ТП 1 Приготовление технологической связки.	Весы 1	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТП 2 Приготовление шликера	Весы 1	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТК 3 Технологический контроль Контроль вязкости	Вискозиметр fungilab premium preg 401127 2	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТП 4 Подготовка оборудования для формования	УГШЛ-ЭЖОН 3	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТП 5 Литье заготовок	УГШЛ-ЭЖОН 3	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТК 6 Технологический контроль. Контроль формы лабораторных образцов	комплект визуального измерительного контроля «ВИК-Эксперт» 4	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТП 7 Выжиг связки из заготовок	Сушильный шкаф «SNOL 20/300» 5	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТП 8 Обжиг изделий	Печь «Термокерамика ТК.15-1750.1Ф» 6	Нет	-	-	-	-	-	-	-
ТК 9 Технологический контроль	«ВК-Эксперт»7	Нет							
УМ 10 Упаковка и маркировка	Небьющаяся тара	Нет							

## 5. Контроль производства

С целью предотвращения выпуска готового продукта ненадлежащего качества и контроля стадий технологического процесса должен проводиться постадийный контроль технологического процесса производства.

Стадия ТП 2 контролируется:

- вязкость шликера для получения образцов.

Стадия ТП 5 контролируется:

- качество отливок заготовок изоляторов.

Стадия ТП 8 контролируется:

- качество обжиг изоляторов.

### Перечень важнейших контрольных точек производства

Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб	Наименование объекта контроля	Наименование контролируемого параметра, единицы измерений	Регламентированный норматив (значение параметра)	Методы и средства контроля	Кто производит контроль и в каком документе регистрируются результаты
1	2	3	4	5	6
ТК 3 Технологический контроль Контроль вязкости	Шликер для получения изоляторов	Вязкость	45000±2000 мПа•с	ГОСТ 25271-93	Лаборант – технолог, лабораторный журнал
ТК 6 Технологический контроль. Контроль формы изоляторов	Отливки заготовок изоляторов	Внешний вид	Внешний вид	Методика визуального измерительного контроля	Лаборант – технолог, лабораторный журнал
ТК 9 Технологический контроль геометрии изоляторов. Контроль плотности и пористости лабораторных образцов.	Изготовленные изоляторы	Геометрия лабораторных образцов, внешний вид, пористость, плотность.	открытая пористость: не более 0,9%, плотность материала лабораторного образца: не менее 3,9 г/см <sup>3</sup>	Методика визуального измерительного контроля	Лаборант – технолог, лабораторный журнал

## **6. Безопасная эксплуатация производства**

- работы по изготовлению Изоляторов должны производиться в хорошо проветриваемых помещениях;

- все производимые операции по изготовлению изоляторов должны производиться с использованием средств индивидуальной защиты (маски, респираторы, резиновые перчатки, халаты, фартуки, термоизолирующие перчатки);

- при выполнении работ по изготовлению изоляторов должны строго выполняться норма охраны труда и соблюдаться правила пожарной и электробезопасности;

- работа на технологическом и вспомогательном оборудовании должна производиться строго в соответствии с инструкциями по эксплуатации оборудования;

- к работе допускаются сотрудники, прошедшие инструктаж по охране труда пожарной и электробезопасности, допущенные к работе на данном технологическом оборудовании и освоившие безопасные приемы работы.

## **7. Охрана окружающей среды**

Исходное сырье, промежуточные продукты технологического процесса, вспомогательные материалы и сам технологический процесс не наносят вреда окружающей среде. В технологическом процессе не используются материалы, содержащие токсичные элементы.

## **8. Перечень производственных инструкций**

- инструкция по охране труда;
- инструкция по пожарной безопасности;
- инструкция по электробезопасности;
- инструкции по работе с нагревательными устройствами (печью, сушильным шкафом);
- инструкция по работе с УГШЛ;
- инструкция по работе с вискозиметром;
- инструкция по работе с весами.

## 9. СОГЛАСОВАНИЕ

	Должность	Ф.И.О.	Подпись	Дата
Согласовано	Генеральный директор	И.А. Посельский		
Согласовано	Инженер технолог	В.В. Рыбальченко		
Согласовано	Ведущий инженер технолог	В.П. Тарасовский		
Согласовано	Руководитель проектов	А.В. Резниченко		
Согласовано	Мастер участка	С.А. Мельников		

## **Приложение 2**



Генеральный директор

И.А. Посельский

2024 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

### ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ"

**Предмет акта:** внедрение наномодифицированной вяжущей добавки, разработанной в ФГАОУ ВО «РУТ (МИИТ)», для изготовления огнеупорных керамических крупногабаритных изделий сложной формы методом вибрационного литья. Порошок, полученный химическим диспергированием сплава В1469, был получен в рамках докторской диссертации Омарова А.Ю. «Разработка научно-технологических основ получения высокодисперсных порошков оксида алюминия методом химического диспергирования алюминиевых сплавов и керамики на их основе».

**Описание внедренного материала:** наномодифицированная вяжущая добавка, предоставленная сотрудником ФГАОУ ВО РУТ (МИИТ) Омаровым А.Ю., представляет собой частицы порошка толщиной от 100 до 600 нм и длиной не более 50 мкм.

**Результаты внедрения:** в результате совместной работы Омарова А.Ю. и сотрудников ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ" была использована наномодифицированная вяжущая добавка, для изготовления корундовых тиглей по технологии вибрационного литья для индукционной плавки высоколегированных сталей в количестве 20 шт. Испытания показали, что добавка предотвращает расслоение формовочной массы при изготовлении вибрационным литьем.

**Заключение:** настоящий акт подтверждает успешное внедрение наномодифицированной вяжущей добавки, полученный методом химического диспергирования сплава В1469. Разработана технология водного вибролитья керамического капселя сложной конфигурации с рабочей температурой до 1800°C из массы, содержащей помимо основных зернистых фракций промышленно производимого электрокорунда, нанодисперсную добавку в количестве 3% (масс.), которая предотвращает расслоение формовочной массы. Выпущена опытная партия тиглей, проведены их испытания. Термостойкость изделий, изготовленных с применением разработанной добавки, составила не меньше 10 термоциклов с рабочей температурой до 1800°C.

#### Составители акта:

Инженер технолог

Мастер участка

В.В. Рыбальченко

С.А. Мельников

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

И.А. Посельский



2024 г.

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

#### ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ"

**Предмет акта:** внедрение керамического материала, разработанного в ФГАОУ ВО «РУТ (МИИТ)», для изготовления изоляторов. Порошок, полученный химическим диспергированием сплава АК12, и керамика, созданная на его основе, были разработаны в рамках докторской диссертации Омарова А.Ю. «Разработка научно-технологических основ получения высокодисперсных порошков оксида алюминия методом химического диспергирования алюминиевых сплавов и керамики на их основе».

**Описание внедренного материала:** керамический материал, отформованный на установке ГШЛ и предоставленный сотрудником ФГАОУ ВО «РУТ (МИИТ)» Омаровым А.Ю., характеризуется высокой плотностью  $3,92 \text{ г/см}^3$ , общей пористостью менее 1%, пределом прочности при изгибе 450 МПа и электрическим сопротивлением  $10^{-13} \text{ Ом} \cdot \text{м/м}^2$ .

**Результаты внедрения:** в результате совместной работы Омарова А.Ю. и сотрудников ООО «НПК «АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ» были изготовлены опытные образцы керамических изоляторов в количестве 250 штук. Испытания показали, что разработанный материал, использованный при создании данных образцов, является перспективным для изготовления керамических изоляторов с высоким показателем электрического сопротивления  $10^{-13} \text{ Ом} \cdot \text{м/м}^2$ .

**Заключение:** настоящий акт подтверждает успешное внедрение керамического изолятора, изготовленного на основе порошка, полученного химическим диспергированием сплава АК12, отформованного на установке ГШЛ и обожжённого при относительно невысокой температуре обжига 1530 °С, для изготовления изоляторов с высоким показателем электрического сопротивления  $10^{-13} \text{ Ом} \cdot \text{м/м}^2$ .

Составители акта:

Инженер технолог

В.В. Рыбальченко

Мастер участка

С.А. Мельников



УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
И.А. Посельский



2024 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ"

**Предмет акта:** внедрение керамического пористого материала, разработанного в ФГАОУ ВО «РУТ (МИИТ)», для изготовления фильтрующих элементов. Порошок, полученный химическим диспергированием сплава В1469 и керамика из него (патент РФ № 2545270) разработаны в рамках докторской диссертации Омарова А.Ю. «Разработка научно-технологических основ получения высокодисперсных порошков оксида алюминия методом химического диспергирования алюминиевых сплавов и керамика на их основе».

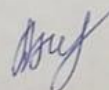
**Описание внедренного материала:** керамический пористый материал, предоставленный сотрудником ФГАОУ ВО РУТ (МИИТ) Омаровым А.Ю., характеризуется наличием значительного порового пространства (открытая пористость 45%, общая пористость 53%), образованного системой сообщающихся пор и каналов микронного сечения.

**Результаты внедрения:** в результате совместной работы Омарова А.Ю. и сотрудников ООО "НПК " АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ" были изготовлены опытные образцы фильтрующих элементов в количестве 50 шт. Испытания показали, что разработанный материал является перспективным для получения фильтров с высоким коэффициентом сепарации и снижением токсичности водных растворов.

**Заключение:** настоящий акт подтверждает успешное внедрение керамического пористого материала, разработанного на основе порошка, полученного химическим диспергированием сплава В1469, для изготовления фильтрующих элементов. Материал обладает уникальными свойствами, позволяющими эффективно отделять, радиоактивные нуклиды из водных растворов, что делает его перспективным для применения в различных отраслях промышленности.


**Составители акта:**

Инженер технолог



В.В. Рыбальченко

Мастер участка



С.А. Мельников



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

И.А. Посельский



2024 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

ООО "НПК "АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ"

**Предмет акта:** внедрение керамического материала, разработанного в ФГАОУ ВО «РУТ (МИИТ)», для изготовления керамических пластин, использовавшихся в элементах броневой защиты с поверхностной плотностью не выше 60 кг/м<sup>2</sup>. Порошок, полученный методом химического диспергирования сплава АК12, и керамика на его основе (патент РФ № 2 453 517) были созданы в рамках докторской диссертации Омарова А.Ю. под названием «Разработка научно-технологических основ получения высокодисперсных порошков оксида алюминия методом химического диспергирования алюминиевых сплавов и керамики на их основе».

**Описание внедренного материала:** керамический материал, предоставленный сотрудником ФГАОУ ВО «РУТ (МИИТ)» Омаровым А.Ю., характеризуется кажущейся плотностью 2,97 г/см<sup>3</sup>, общей пористостью 25% и ударной вязкостью 8,5 · 10<sup>3</sup> Дж/м<sup>2</sup>. Данный материал можно отнести к композиционным, так как он состоит из двух кристаллических фаз - корунда и нефелина, который образует армирующую сетку в материале.

**Результаты внедрения:** в результате совместной работы Омарова А.Ю. и сотрудников ООО "НПК "Автоматизированные решения" были изготовлены опытные образцы керамических пластин, использовавшихся в элементах броневой защиты, в количестве 50 штук. Согласно испытаниям, проведенным в соответствии с ГОСТ Р 50744-95 на ФГУП «ЦНИИТОЧМАШ», классе защитной структуры бронедежды с изделиями из разработанного материала составил Бр5.

**Заключение:** настоящий акт подтверждает успешное внедрение керамического материала, разработанного на основе порошка, полученного химическим диспергированием сплава АК12, для изготовления керамических пластин, использовавшихся в элементах броневой защиты. Материал рекомендован к применению в бронежилетах класса Бр5.

**Составители акта:**

Инженер технолог

В.В. Рыбальченко

Мастер участка

С.А. Мельников