

## ВЛИЯНИЕ НАНОМОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$

Ульянова Т.М.<sup>2</sup>, Шевченко А.А.<sup>1</sup>, Титова Л.В.<sup>2</sup>, Кульбицкая Л.В.<sup>2</sup>,  
Степкин М.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь,  
*ulya@igic.bas-net.by*

<sup>2</sup>ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

### Введение

Оксид алюминия является одним из широко используемых порошков для получения керамических материалов. Он обладает высокой прочностью, которая сохраняется при высоких температурах, химической стойкостью, твердостью, электросопротивлением. Изделия из него широко применяют во многих областях техники: резцы, используемые при больших скоростях резания, калибры, фильеры для протяжки стальной проволоки, стеклянных и синтетических нитей, детали высокотемпературных печей, подшипники печных конвейеров, детали насосов, свечи зажигания в двигателях внутреннего сгорания. Керамику с плотной структурой используют в качестве вакуумной, а пористую - как термоизоляционный материал. В корундовых тиглях проводят плавление различных металлов, оксидов, шлаков.

Однако термическая стойкость корунда невысокая, он обладает повышенной хрупкостью. Кроме того, при использовании промышленных порошков корунда и традиционных технологий изделия имеют крупнозернистую структуру с неравномерно распределенными по объему зернами, что ухудшает их эксплуатационные характеристики. Для создания более совершенной структуры и повышения механических характеристик материала используют два основных приема: введение в порошок различных упрочняющих добавок или применения новых нередко сложных технологий консолидации керамики. Исследователи в работах [1,2] достигли повышения трещиностойкости материала за счет допирования его нанодисперсными частицами карбида кремния или добавкой 5 об. % вискерсов SiC и электроимпульсного плазменного спекания [3].

Следует учитывать, что введение углеродсодержащих компонентов в керамику ограничивают ее использование на воздухе при высоких температурах, поскольку может происходить окисление карбида кремния и выгорание углерода. В связи с чем, нами был использован прием введения в промышленный корундовый порошок добавок наноструктурных порошков оксида алюминия, содержащего 0,5 мол. % оксида магния, а также частично стабилизированного диоксида циркония. Целью исследования было изучить влияние указанных добавок на кристаллическую и микроструктуру композиционной корундовой керамики и ее физико-механические характеристики.

### Объекты исследования и эксперимент

Для приготовления образцов использовали корундовый порошок марки М1, содержащий не менее 50% частиц размером 1 мкм. Модифицирующими компонентами были наноструктурные вискерсы  $Al_2O_3$ , содержащие 0,5 мол. %  $MgO$ , также  $ZrO_2$  с 5 мол.%  $Y_2O_3$ . Наноструктурные оксидные наполнители синтезировали по методике, разработанной в ИОНХ НАН Беларуси [4]. Волокнистые порошки представляли собой иглообразные частицы длиной 0,5-1,0 мкм, состоящие из нанозерен оксидов размером от 10-15 нм в случае  $\theta-Al_2O_3$  и 45,0-50,0 нм. у  $\alpha$ - фазы оксида алюминия. У наполнителя  $ZrO_2$  размер нанокристаллитов составлял 20,0-35,0 нм. Пористость в зависимости от температуры синтеза волокнистых порошков изменялась от 85 до 55%, а удельная поверхность от 200 до 40  $m^2/g$ , размер нанопор составлял 5-10 нм. Синтезированные наполнители обладали высокой адсорбционной способностью и реакционной активностью.



Соотношение исходного порошка М1 и наполнителей изменялось от 99 : 1 до 80 : 20 мас. %. Смеси порошков размалывались в планетарной мельнице «Санд» в течение 30 - 40 минут, затем их сушили, рассевали по фракциям и методом одноосного статического прессования формовали заготовки, которые отжигали по заданному режиму в диапазоне температур 1550 - 1700°С. У полученных керамических образцов исследовали кристаллическую и микроструктуру, а также определяли плотность, пористость, влагопоглощение, микротвердость, прочность при сжатии и изгибе. Исследования порошков и керамики проводили с помощью методов физико-химического анализа. Структуру образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (ДРОН 2, 3) в  $CuK\alpha$  монохроматизированном излучении, расчет размеров кристаллитов диоксида циркония и оксида алюминия выполнялся по формуле Шеррера [5]. Микроструктуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия) в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Погрешность определения геометрических размеров методом СЭМ составляла 5 %.

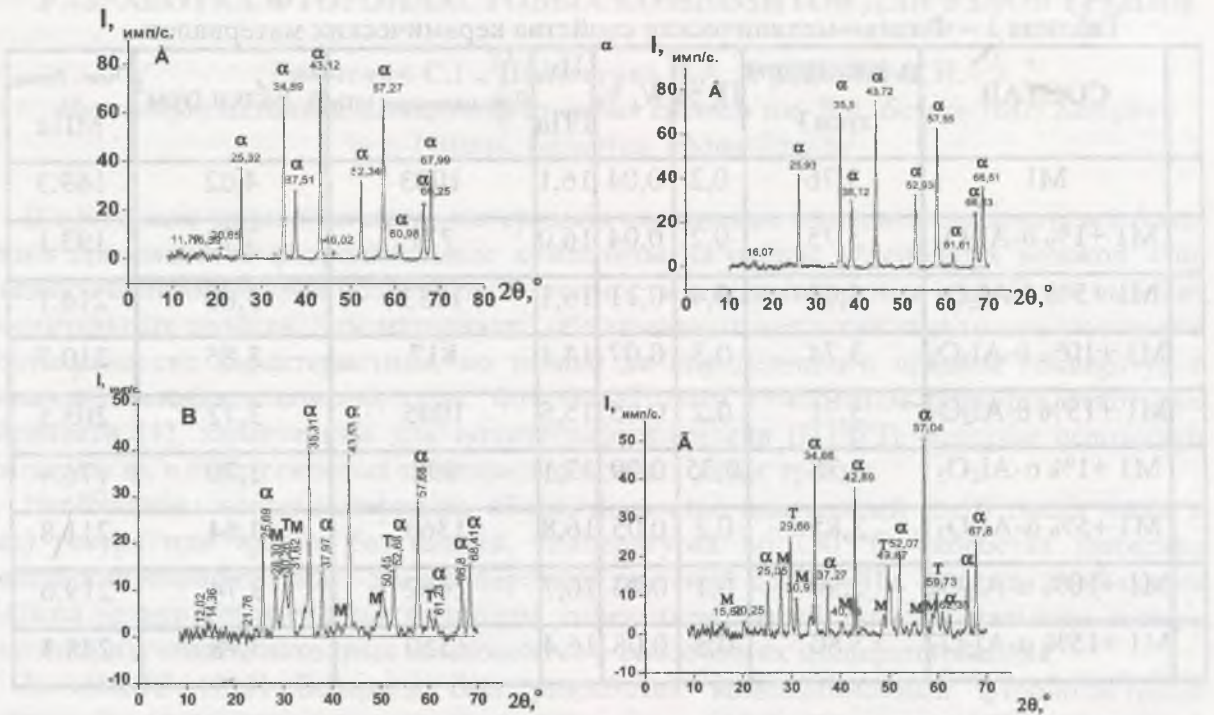
Свойства порошков: насыпную и пикнометрическую плотности определяли по ГОСТ 27801 – 93 и ГОСТ 24409 – 80, удельную поверхность по методу БЭТ (анализатор поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics, (США). Кажущуюся, пикнометрическую плотность и открытую пористость керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 24409-80, а микротвердость спеченной керамики определяли с помощью твердомера «Micromet» (Швейцария) при нагрузке 0,5 и 1,0 Н. По данным микротвердости рассчитывали критический коэффициент вязкости разрушения керамических композитов  $K_{IC}$ . Прочность при сжатии и изгибе выполняли на универсальной испытательной машине Instron 1195 (Англия) при усилии нагружения 50 кг, со скоростью 1 мм/мин, погрешность измерения составляла 1 %.

#### Обсуждение результатов

В процессе помола смеси промышленных и наноструктурных порошков происходило не только равномерное распределение микро- и наночастиц между макропорами и промежуткам агломератов и микрочастиц корунда, но и активирование поверхности частиц порошка. По сравнению с промышленным корундовым порошком М1 удельная поверхность порошковых смесей после помола возрастала в 2,0 - 2,5 раза. При формовании из порошковых смесей получались компактные заготовки, а после спекания – плотный керамический материал. В процессе термообработки частицы порошка спекались. Усадка образцов из промышленного порошка М1 после их отжига при 1700°С составляла 15,2% по диаметру и 14,8% - по высоте. При введении  $\theta$ -фазы оксида алюминия усадка несколько увеличивалась с повышением содержания наполнителя от 15,5 до 17,1% по диаметру и от 15,0 до 15,7% - по высоте. В случае использования в качестве модификатора наноструктурного порошка  $\alpha$ - $Al_2O_3$  усадка образцов практически не отличалась от данных преемственности консолидации чистого порошка М1.

При помоле порошков и формовании заготовок кристаллическая структура исходного материала  $Al_2O_3$  (М1) сохранялась, но после спекания при температурах 1600-1700°С на дифрактограммах образцов, содержащих наноструктурные добавки, наблюдалась инверсия интенсивностей рефлексов кристаллической решетки корунда, что, возможно, обусловлено текстурированием керамического материала или искажением его кристаллической решетки (рис. 1). Рентгеновские данные подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями сколов отожженных образцов. Микроструктура керамики из промышленного порошка представляла собой спаянные по границам крупные частицы пластинчато-осколочной формы с порами. Образцы керамики с добавкой нанопорошка  $\alpha$ - $Al_2O_3$  характеризовались образованием однонаправленных «колоний» правильных пластинок оксида алюминия. Активные наночастицы вызывали в керамическом материале процесс рекристаллизации  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и организовывали внутреннее упрочнение материала (рис. 2).





$\alpha$  -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; М - ZrO<sub>2</sub>-5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> моноклинная фаза; Т - ZrO<sub>2</sub>-5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тетрагональная фаза  
 Рисунок 1 – Рентгенограммы заготовок из порошков: М1 – А, М1 с добавкой 15%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Б, М1 с добавкой 20% ZrO<sub>2</sub>-5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – В и М1 с добавкой 20% ZrO<sub>2</sub>-5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после отжига при 1600°C – Г; - инверсия рефлексов при  $2\theta$  – 35 и 57°.

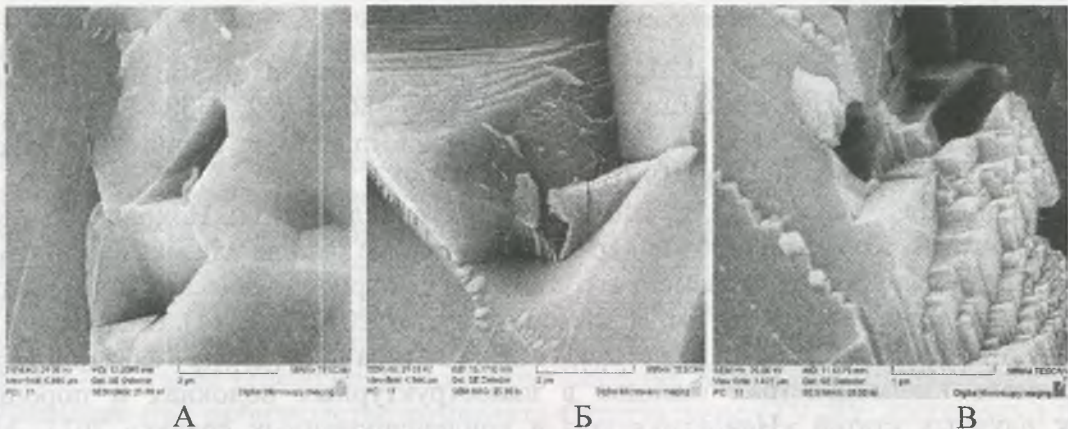


Рисунок 2 – Микроструктура спеченной керамики из порошков: М1 - А, М1 с добавкой нанопорошка  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Б, М1 с добавкой нанопорошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – В.

Введенные наполнители оказывали влияние не только на микроструктуру, но и физико-механические свойства. Причем, их влияние было различным: с увеличением содержания нанопорошка  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прочностные характеристики имели параболическую зависимость, при добавке  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – прямопропорциональную. Введение модификатора  $\alpha$ -фазы оксида алюминия повышало, как механические свойства, так и пластичность материала, сопротивление деформации возрастало от 7% (М1) до 19% (М1+10%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Эта закономерность сохранялась при введении активного наполнителя до 10 мас. %, повышение его содержания до 15 мас. % вызывало некоторое понижение прочности при сжатии, но увеличивало прочностные показатели при изгибе. Физико-механические свойства керамики из промышленного корунда М1 и композиционных порошков с наноструктурными наполнителями представлены в табл. 1.



Таблица 1 – Физико-механические свойства керамических материалов

СОСТАВ	$\rho$ , цилиндры г/см <sup>3</sup>	П, %	W, %	$\Delta n$ , ГПа	$\sigma_{сж}$ , цилиндры, МПа	$\rho$ , балки г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{изг}$ , балки, МПа
M1	3,76	0,2	0,04	16,1	1003	4,02	169.3
M1 +1% $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,75	0,2	0,04	16,0	771	3,75	193.1
M1 +5% $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,69	0,4	0,11	16,1	1033	3,60	216.1
M1 +10% $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,74	0,3	0,07	14,1	817	3,85	210.7
M1 +15% $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,71	0,2	0,05	15,5	1005	3,72	203.5
M1 +1% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78	0,35	0,09	17,1	992	3,70	176.4
M1 +5% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,85	0,2	0,05	16,8	1363	3,84	211.8
M1 +10% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90	0,1	0,03	16,7	1462	3,74	219.6
M1 +15% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,80	0,3	0,08	16,4	1350	3,78	248.3

Таким образом, высокоактивные наноструктурные наполнители выполняют в композиционной керамике роль модификаторов микроструктуры материала и повышают их эксплуатационные характеристики. Полученные зависимости позволяют формировать структуру композита, придавать ему нужные свойства и прогнозировать технологию изготовления высокопрочной керамики.

#### Список литературы

1. Morsi, K., Keshavan, H., Bal, S. Hot pressing of graded ultrafine-grained alumina bioceramics // *Materials Science and Engineering*: 2004. V. 386, is. 1-2. P. 384-389.
2. Wu, H., Roberts, S. and Derby, B. Ductile deformation in alumina/silicon carbide nanocomposites // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991. V.99, P. 974-982.
3. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений // *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского*. 2012. № 6, (1). С. 32-37.
4. Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Л.В. Титова Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках // *Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах»* 2011, Минск: Издательский центр БГУ. С. 67-72.
5. Ulyanova T. M., Krutko N. P., Titova L. V., and Zonov Yu. G. A study of the structure and properties of nanostructured ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2010. Vol. 4. No. 4. P. 603-608.