

УДК 620.174:666.3.046.4

А. П. ПАВЛЕНКО, Н. А. АХРАМЕНКО, М. В. БУЙ

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА С НАНОДИСПЕРСНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Рассматривается влияние нанодисперсии на спексаемость и некоторые свойства алюмооксидной керамики, получены изображения структуры материалов. Установлено, что материалы, содержащие 30 мас. % нанодисперсионной фракции, имеют меньшую на 50 °С температуру спекания и более плотную структуру спека. Абразивный износ спеченных материалов снижается примерно на 25 %.

Ключевые слова: керамика, структура, износостойкость, нанодисперсионная составляющая, спекание.

Введение. Изделия из технической керамики находят всё большее распространение в различных областях науки и техники. Наиболее успешно они конкурируют с изделиями из других материалов в условиях, где первостепенное значение имеют такие свойства материалов, как твердость, механическая прочность, термостойкость, износостойкость [1, 2]. Одно из направлений успешного использования керамических материалов в узлах трения – в различного рода нитеводителях [3].

Наибольшее распространение в качестве материала нитеводителей получила алюмооксидная керамика благодаря ряду присущих ей уникальных свойств: высокой твердости и износостойкости, механической прочности и термостойкости. С развитием керамической технологии всегда стояла задача повышения технологических параметров алюмооксидной керамики. Во многом эти свойства определяются составом керамики и ее структурой. С целью повышения механических свойств в состав керамики вводили многочисленные добавки, которые действительно позволили получить материалы с высокими значениями прочности и твердости [4].

Большое значение имеет и дисперсность исходных материалов. В настоящее время широко исследуются и применяются материалы нанодисперсного состава. Нанодисперсные порошки обладают уникальными свойствами, во многом отличающимися от свойств микродисперсных порошков. Поэтому несомненный интерес представляет изучение влияния содержания нанодисперсионной фракции на свойства спеченных керамических материалов [5].

Для формования изделий сложной формы с высокими требованиями к геометрии детали наиболее подходит метод горячего литья под давлением термопластичных шликеров. Кроме того, традиционной керамической технологии присущи несомненные достоинства: большой опыт использования [6–8],

низкая энергоемкость, не требуется уникальное дорогостоящее оборудование для реализации экстремальных условий – сверхвысоких температур и давления. Известно, что изготовление литейных термопластичных шликеров из порошков высокой дисперсности и формование изделий методом горячего литья затруднительно, а порой и невозможно [6, 7]. Попытка изготовления шликеров из нанопорошков оксида алюминия была неудачной – шликеры оказались практически нетекучими даже при 30 % содержании термопластичной связки на основе парафина и воска [9, 10].

Была поставлена задача адаптации традиционной керамической технологии к порошковым смесям, содержащим нанодисперсные ингредиенты. Выбран компромисс – введение в состав микронных порошков оксида алюминия нанодисперсного размера.

Для исследований использовали композиции порошков оксида алюминия микронной дисперсности фирмы «Degussa» (Германия) (далее – порошок А), и порошков оксида алюминия нанодисперсности (Франция), (далее – порошок В). Согласно заявленным параметрам (таблица 1) порошки В содержат не менее 99 мас. % α - Al_2O_3 , частицы имеют сферическую форму. Температура плавления 2000 °С. Из порошков А и В оксида алюминия были приготовлены композиции, состав которых приведен в таблице 2. По причине низкой текучести шликеров содержание нанопорошков в композициях было ограничено 30 мас. %.

Композиции перемешивали в фарфоровых барабанах, футерованных плитками из 100 % Al_2O_3 фирмы «Brisk», корундовыми шарами той же фирмы в течение 1 часа. С целью предотвращения агрегатирования частиц в барабан добавляли 0,3 мас. % этилового спирта.

Таблица 1 – Параметры нанопорошка

Показатель	Значение
Содержание основной фракции α - Al_2O_3 , мас. %	99,0
Цвет	белый
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	35–40
Насыпная плотность, г/см ³	1,7
Вероятностный размер, нм	36
Размер средний по поверхности, нм	45
Средний массовый размер, нм	54

Таблица 2 – Составы композиций

Вариант	Порошок А, мас. %	Порошок В, мас. %
1	70	30
2	80	20
3	90	10
4	92	8
5	95	5
6	99	1
7	100	0

Из порошков композиции на лабораторной шликерной мешалке приготавливались термопластичные шликеры со связкой, состоящей из 90 мас. % парафина и 10 мас. % воска. Содержание связки в шликерах составило 13,6–13,8 мас. %. Из шликеров на литьевой машине У-141 была предпринята попытка формирования штабиков (5,4×8,5×60,0 мм) в металлические формы для оценки свойств полученных материалов. Однако было обнаружено, что шликеры получились слишком вязкими, вероятно, по причине значительного содержания частиц нанодисперсности. Поэтому появилась необходимость дополнительного введения в состав шликеров 5 % воска, что позволило обеспечить их достаточную текучесть.

Учитывая сложности подбора состава технологической связки для каждого состава, на этапе исследования свойств материалов сочли целесообразным перейти к методу сухого прессования образцов. Однако следует помнить, что методом сухого прессования можно формировать образцы относительно простой формы, изделия сложной формы следует формировать методом горячего литья под давлением термопластичных шликеров, поэтому содержание нанофракции в порошках оставили прежним – не более 30 %.

Из порошка композиций на основе керамики удельной поверхностью 5000 см²/г готовили пресс-порошки с термопластичной связкой на основе поливинилового спирта (ПВС). Содержание связки в пресс-порошке – 3 мас. % из расчета на сухой ПВС. Полученная масса последовательно перетиралась через сита 2; 1; 0,45 и подсушивалась до остаточной влажности 3–4 %.

Из полученного пресс-порошка методом сухого прессования в высокоточные металлические пресс-формы на гидравлическом прессе усилием 60 тонн были отформованы штапики прямоугольной формы размером 8×8×60 мм. Температура прессования – 180 °С, усилие прессования – 30 т.

Выжигание связки проводили в печи электрической типа СНОЛ-1,6 в никелевых лодочках в засыпке техническим глиноземом. Скорость подъема температуры до максимального значения – 10 °С/мин, максимальная температура – 1100 °С, время выдержки при максимальной температуре – 1 ч, охлаждение с печью, со скоростью не более 10 °С/мин.

Режим спекания подбирался индивидуально для каждого состава. За температуру спекания ($T_{\text{сп}}$) условно принята температура термообработки, после которой материал достигал максимальной плотности, а водопоглощение спека не превышало 0,3 %.

Спекание проводили в различных условиях:

- 1) спекание в вакуумной печи СШВЭ-1.2,5/25-И2 при разряжении 10^{-5} МПа;
- 2) спекание в электрической высокотемпературной печи с хромитлантановыми нагревателями СВК 5163.00.00.00 в окислительной среде (воздух) при нормальном давлении;
- 3) спекание в туннельной газовой печи.

Изучено влияние содержания нанодисперсной фракции в порошках на структуру, некоторые свойства и износостойкость спеченного материала.

Влияние содержания нанофракции на температуру получения плотного керамического материала. Определены температуры спекания для материалов различного состава при термообработке в различных условиях (таблица 3). Установлено, что среда спекания и температурно-временной режим оказывают значимое влияние на свойства полученных материалов. Наибольшие значения плотности для всех материалов достигаются при спекании в вакууме или в газовой печи, при спекании в окислительной воздушной атмосфере значения плотности ниже.

Таблица 3 – Зависимость плотности керамики от состава и условий спекания

Состав	Печь, марка. Среда в печи	Температура спекания $T_{сп}$, °С	Время выдержки, ч	Водопоглощение B , %	Плотность, г/см ³
1 3 6	СШВ-1.2,5/25-И2 Разряжение 10^{-5} МПа	1500	3	2,2 3,4 3,0	3,77 3,63 3,60
1 3 6	СШВ-1.2,5/25-И2 Разряжение 10^{-5} МПа	1550	3	0,14 3,5 2,6	3,84 3,72 3,64
1 3 6	СШВ-1.2,5/25-И2 Разряжение 10^{-5} МПа	1600	3	0,01 1,1 1,2	3,86 3,75 3,66
1 3 6	СВК 5163.00.00.00, воздушная при нормальном давлении	1500	3	1,1 2,5 2,0	3,65 3,62 3,63
1 3 6	СВК 5163.00.00.00, воздушная при нормальном давлении	1550	3	0,1 1,0 1,6	3,75 3,65 3,63
1 3 6	СВК 5163.00.00.00, воздушная при нормальном давлении	1600	3	0,5 2,2 0,9	3,80 3,69 3,63
1 3 6	Газовая туннельная	1600	4	0,3 0,7 1,1	3,85 3,74 3,65

Наименьшая температура спекания наблюдается у материалов, содержащих 30 мас. % нанодисперсного порошка. Таким образом, оптимальные режимы спекания порошков композиционных материалов в вакуумной печи:

- 1) для состава, содержащего 30 мас. % нанопорошка – 1550 °С – 3 часа;
- 2) для составов № 2 и № 1, включающих соответственно 8 и 1 мас. % нанопорошка, – 1600 °С – 3 часа.

Некоторые характеристики материалов, полученных по оптимальным режимам, приведены в таблице 4. Установлено, что введение в состав композиций алюмооксидной керамики 30 мас. % нанодисперсной фракции позволяет

снизить температуру спекания в вакууме примерно на 50 °С. При этом достигается максимальная плотность материала – 3,84 г/см³.

Таблица 4 – Свойства корундовой керамики, спеченной по оптимальным режимам спекания

Обозначение образца	Состав композиции	Температура, °С	Время, ч	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе σ , МПа	Твердость, HRA	Износ, мм
№ 1	70–30	1550	3	3,84	0,14	238	86	0,9
№ 3	92–8	1600	3	3,75	1,1	220	75	1,1
№ 6	99–1	1600	3	3,66	1,3	187	82	1,2
№ 7	БК94–1	1550	4	3,77	0,02	188	79	1,2

Плотность материалов, полученных спеканием в условиях вакуума, значительно выше, чем у материалов, полученных спеканием в воздушной (окислительной) среде. Выше также их механическая прочность и твердость.

При увеличении времени выдержки от 2,5 до 4,0 часов в случае спекания в воздушной среде при 1550 °С плотность и твердость материалов практически не меняются, механическая прочность незначительно возрастает.

В условиях вакуума введение в состав КМ нанопорошков в количестве 30 мас. % позволило снизить температуру спекания на 40–50 градусов, при этом незначительно повысились достигаемая плотность спека, прочность и твердость материалов.

Проведена оценка структуры алюмооксидной керамики, содержащих нанодисперсию. Структуру изучали на шлифах материалов на оптическом микроскопе *NU-2* фирмы *Carl Zeiss Jena*. Шлифы готовили по следующей методике:

- образцы керамики заливали эпоксидной смолой с отвердителем;
- грубое шлифование проводили на шлифовальном станке ОЗШП на алмазном круге зернистостью 40 мкм под струей воды в течение 20 мин;
- тонкое шлифование проводили на шлифовальном станке ОЗШП на деревянном круге алмазными пастами АСМ 14/10 и АСМ 7/5 НВМ последовательно в течение 10 мин каждой;
- полирование проводили вручную на деревянном круге техническим глиноземом ГО в течение 10–20 мин;
- доводку поверхности проводили вручную на деревянном круге, покрытом фетром, окисью хрома до получения зеркальной поверхности.

Для выявления границ зерен проводили химическую обработку поверхности шлифов: 30 мин в 10%-м растворе NaOH, затем в 18%-м растворе HF в течение 0,5–2 часов (до выявления структуры). Фотографии поверхности образцов приведены на рисунке 1.

Структура образца № 1, содержащего 30 мас. % нанопорошков, более мелкокристаллическая и более однородная. Структура образцов 3, 6, 7 керамики,

показанная на рисунке 1, б–г, очень похожая – плотная, с малым количеством включений и пор, с четкими границами зерен. Структура образцов 3, 6 более крупнокристаллическая: средний размер кристаллов – 10–20 мкм, средний размер пор – 5–10 мкм. Большие темные пятна с прямыми гранями на фотографии структуры могут быть интерпретированы как следы от вырывания зерен при шлифовке.

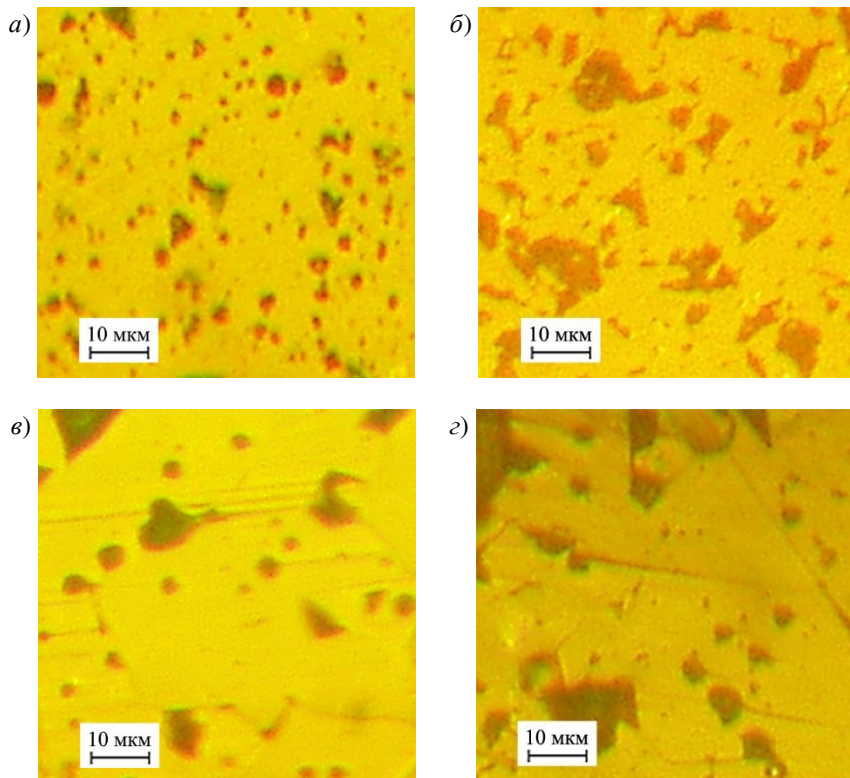


Рисунок 1 – Структура алюмооксидной керамики:
а – образец № 1; б – образец № 3; в – образец № 6; з – образец № 7

Таким образом, анализ приведенных на рисунке 1 фотографий показывает, что введение в состав композиционного материала на основе корундовой керамики нанопорошков Al_2O_3 позволяет получать порошки с более плотной и однородной структурой.

Проведена оценка износостойчивости полученных материалов. Измерение износостойкости корундовой керамики проводили по разработанной ранее методике [11]. Измерения проводили на трех образцах квадратного

сечения 4×4 мм из каждой партии керамики, которые изготавливали на шлифовально-полировальном станке ЗШП-350 с помощью разработанного приспособления, обеспечивающего правильность углов параллелепипеда. Образцы шлифовали на алмазной шайбе до получения полного контакта площадью 16 мм².

Условия эксперимента: нагрузка на образце – 8 Н, линейная скорость шайбы в зоне контакта – 15 м/с, время трения – 60 с. Образцы и шайба охлаждались водой.

Измеряли износ керамики (линейный) за определенное время. Результаты испытаний образцов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Износ материалов

Обозначение образца	Содержание нанопорошков, мас. %	Износ, потери веса ΔP , мг		Линейный износ ΔL , мм	
		Интервал значений	Среднее	Интервал значений	Среднее
1	30	46,3–54,7	50,5	0,9–1,0	0,9
3	8	47,8–56,6	51,9	0,92–1,3	1,1
6	1	51,7–62,0	56,8	1,10–1,25	1,2
7	ВК94-1	46,7–55,7	57,8	0,9–1,0	0,99

Установлено, что наименьший износ наблюдается у образцов № 1, содержащих наибольшее количество нанопорошков. Образцы 3 и 6, изготовленные из керамики с большим содержанием микронной фракции Al_2O_3 , менее стойки к истиранию. Таким образом, введение в состав алюмооксидной керамики нанопорошков позволяет, хотя и незначительно, повысить их износостойкость.

Выводы. Изучено влияние содержания нанодисперсной фракции на спекаемость порошков. Установлено, что введение в состав композиций алюмооксидной керамики 30 мас. % нанодисперсной фракции позволяет снизить температуру спекания в вакууме примерно на 50 °С. При этом достигается максимальная плотность материала – 3,84 г/см³.

Изучены некоторые свойства полученных материалов, которые особенно значимы для керамики, используемой в деталях трения. Установлено, что материалы с 30%-м содержанием нанодисперсной фракции обладают более высоким (примерно на 15–20 %) пределом механической прочности при изгибе, более высокими значениями твердости и микротвердости.

Методом оптической и электронной микроскопии проведена оценка структуры полученных материалов. Установлено, что материалы, содержащие 30 мас. % нанодисперсной фракции имеют более плотную и однородную структуру, причем размер кристаллов и пор уменьшается на 5–15 %.

Проведена оценка износостойкости полученных материалов. Установлено, что увеличение содержания нанодисперсной фракции до 30 мас. % позволяет снизить абразивный износ полученных спеченных материалов примерно на 25 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2010. – 181 с.
- 2 **Nadolny, K.** State of the art in production, properties and applications of the microcrystalline sintered corundum abrasive grains / K. Nadolny // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2014. – Vol. 74, is. 9–12. – P. 1445–1457.
- 3 **Бельский, Е. И.** Новые материалы в технике / Е. И. Бельский, А. М. Дмитриевич, Е. Б. Ложечников. – Минск : Беларусь, 1971. – 270 с.
- 4 Химическая технология керамики и огнеупоров./ П. П. Будников [и др.]. – М. : Стройиздат, 1972. – 552 с.
- 5 **Хрустов, В. Р.** Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / В. Р. Хрустов. – Екатеринбург : Институт электрофизики УрО РАН, 2010. – 25 с.
- 6 **Павленко, А. П.** Подбор состава технологической связки термопластичных шликеров из порошков неорганических материалов / А. П. Павленко // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 4. – С. 62–67.
- 7 **Павленко, А. П.** Формование изделий из алюмооксидной керамики / А. П. Павленко, Н. А. Ахраменко // Горная механика и машиностроение. – 2017. – № 3. – С. 77–85.
- 8 **Павленко, А. П.** Оптимизация процесса удаления технологической связки из изделий на основе керамики / А. П. Павленко, Н. А. Ахраменко // Горная механика и машиностроение. – 2019. – № 4. – С. 85–91.
- 9 A novel value-added utilization route for washed residue of secondary aluminum dross: Preparing corundum-spinel ceramic spheres for high-temperature heat storage / Y. Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, is. 1, part B. – P. 1379–1388.
- 10 Synthesis and study of the properties of corundum-mullite ceramic as a component of ceramic composite materials / T. M. Volobueva [et al.] // Glass and Ceramics. – 2024. – Vol. 80, is. 9–10. – P. 357–363.
- 11 **Дынкович, В. Н.** Методика ускоренной оценки износостойкости керамических материалов / В. Н. Дынкович, А. П. Павленко // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 2. – С. 221–224.

A. PAVLENKO, N. AKHRAMENKO, M. BUI

Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus

ALUMINUM OXIDE CERAMICS WITH A NANODISPERSED COMPONENT

In this article, the effect of the nanofraction content on the sintering ability and some properties of aluminum oxide ceramics is studied, and images of the structure of the materials are obtained. It is established that materials containing 30 wt. % nanodisperse fraction have a sintering temperature that is 50 °C lower and a more dense sinter structure. The abrasive wear of sintered materials is reduced by approximately 25 %.

Keywords: ceramics, structure, wear resistance, nanodispersed component, sintering.

Получено 11.06.2024