

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК НА СПЕКАНИЕ ОКСИ АЛЮМИНИЯ

П. Г. УСОВ, А. Д. ШИЛЬЦИНА, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

В настоящее время все более возрастает интерес к алюмооксидным материалам с содержанием Al_2O_3 более 99%, что связано с задачей снижения диэлектрических потерь и обеспечения стабильности свойств керамических диэлектриков в широком диапазоне температур.

Главным препятствием при получении материалов с высоким содержанием Al_2O_3 , пригодных для эксплуатации, является трудность достижения максимально плотной и однородной структуры керамического тела при термической обработке исходного порошка. Поэтому исследованиям процесса спекания окиси алюминия уделялось и уделяется большое внимание.

Работами Френкеля, Пинеса и др. исследователей установлен диффузионный механизм спекания окиси алюминия [1]. Однако для развития процесса самодиффузии (или обмена ионов местами), что обуславливает спекание в твердой фазе, необходимо преодоление определенного энергетического барьера. Для спекания корунда, обладающего устойчивой кристаллической решеткой с плотной гексагональной упаковкой ионов (энергия решетки — 3600—4000 ккал/моль [2]), необходимы высокие температуры. Температура спекания $\alpha-Al_2O_3$ из материала технической чистоты (Al_2O_3 —99—99,5%) и дисперсностью 1—2 микрона находится в пределах 1700—1750°С. При этой температуре достигается плотность 3,75—3,85 г/см³. Дальнейшее повышение температуры до 1800—1850°С и длительная выдержка не приводят к дополнительному уплотнению [3].

Из теории и практики твердофазового синтеза известно, что спекание порошкообразных материалов может быть достигнуто введением добавок инородных веществ за счет образования твердых растворов и свободных вакансий в решетке [4].

Из публикаций по данному вопросу известно, что одни добавки в сильной степени ускоряют спекание $\alpha-Al_2O_3$, снижая температуру спекания (TiO_2 , MnO , Fe_2O_3), другие регулируют процесс кристаллизации корунда (MgO [4]) или улучшают отдельные свойства керамики. Так, ZrO_2 повышает термическую стойкость корундовой керамики [5], Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 — механическую прочность и твердость [6]. Добавки SrO , BaO , CaO рекомендуются для уменьшения газовых включений [6, 7].

В данной работе приведены результаты исследований влияния добавок MgO , SrO , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 на спекание окиси алюминия в количествах от 0,012 до 1,2 мол% (табл. 1). Выбор добавок определялся

Таблица 1

Содержание вводимых окислов, % вес

Вводи- мый окисел	Содержание вводимых окислов, % мол							
	0,012	0,025	0,05	0,12	0,25	0,5	0,75	1,2
MgO	—	—	0,02	0,048	0,1	0,2	0,3	0,48
SrO	—	0,026	0,052	0,124	0,26	0,52	0,78	1,24
Y ₂ O ₃	0,027	0,057	0,113	0,271	0,565	1,13	1,695	2,71
ZrO ₂	—	0,027	0,054	0,129	0,27	0,54	0,8	1,29
Cr ₂ O ₃	—	0,038	0,076	0,182	0,38	0,76	1,14	1,824

из расчета улучшения спекания Al₂O₃, достижения благоприятной мелкозернистой структуры и улучшения свойств материала, исключая всякую возможность снижения диэлектрических характеристик. В работе не ставилась задача изучить влияние дисперсности глинозема, температурного режима и среды обжига на спекание окиси алюминия. Все опыты выполнялись параллельно на одинаково измельченном исходном материале, изменялись только вид и количество добавок.

Исходным материалом для исследований использовался глинозем марки ГА-85 ГОСТа 6912-64. Химический состав глинозема (в вес %): Al₂O₃—98,96, Fe₂O₃—0,03, SiO₂—0,03, Na₂O—0,3 п.п.п.—0,68. Добавки вводились водными растворами хлористых и азотнокислых солей. Одновременно с мокрым помолом глинозема проводилось смешивание его с добавками в шаровой мельнице в течение 14 часов. Средний размер частиц после помола 2 мкм. После помола шихта высушивалась, и из нее готовился пресспорошок смешиванием с пластифицирующей добавкой (8% парафина) и протиранием через сито 05. Образцы диаметром 18 мм и высотой 2—3 мм прессовались при удельном давлении 350 кг/см², которые затем обжигались в водородной печи ЭП1776, в интервале температур 1450—1700°С. Выдержка при заданной температуре составляла 1,5—2,0 часа. О степени спекания образ-

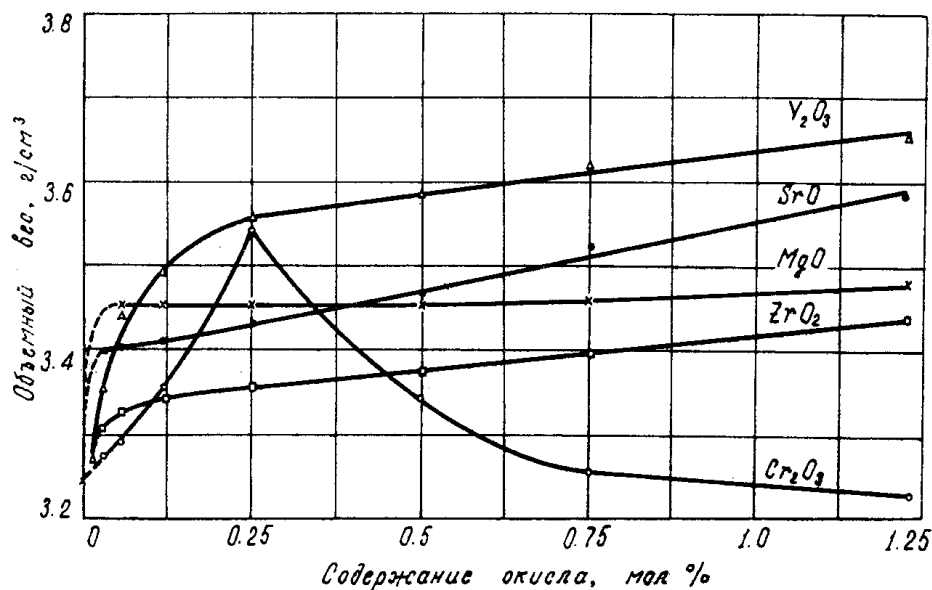


Рис. 1. Зависимость объемного веса образцов, обожженных при температуре 1700°С, от количества вводимых добавок.

цов судили по водопоглощению, объемному весу и усадке образцов после обжига.

При рассмотрении зависимости объемного веса образцов, обожженных при 1700°C , от количества вводимых добавок (рис. 1) наблюдаются следующие закономерности. Действие добавок на спекание глинозема сказывается в самых минимальных количествах ($0,012\text{—}0,25\text{ мол}\%$).

Для всех добавок, за исключением Cr_2O_3 , во всем или большем интервале концентраций наблюдается линейное увеличение объемного веса от количества добавки. Для малых концентраций в случае ZrO_2 до $0,12\text{ мол}\%$, а в случае Y_2O_3 до $0,25\text{ мол}\%$, наблюдается резко возрастающая нелинейная зависимость объемного веса от количества вводимых добавок.

Зависимость объемного веса образцов с добавкой окиси хрома от концентрации добавки имеет максимум при $0,25\text{ мол}\%$ ($0,38\text{ вес}\%$) Cr_2O_3 .

Изменение водопоглощения образцов от количества добавок (рис. 2) не является строго линейным. Для каждой добавки характерен свой

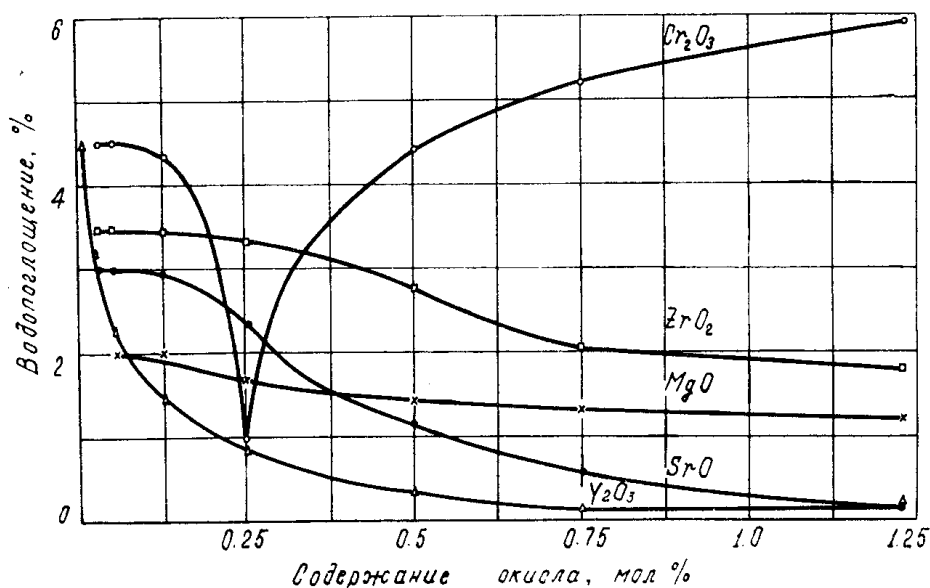


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов, обожженных при температуре 1700°C , от количества вводимых добавок.

интервал концентраций, в котором наблюдается резкое изменение водопоглощения, после чего изменение водопоглощения с увеличением количества добавки происходит незначительно. Эти данные позволяют ограничить верхний предел вводимых добавок при получении керамики количеством $0,25\text{ мол}\%$. С таким количеством добавок наиболее интенсивно процесс уплотнения происходит при температурах $1550\text{—}1600^{\circ}\text{C}$ с усадкой в $17\text{—}18\%$. При более высоких температурах усадка замедляется и к 1700°C составляет $19\text{—}22\%$ (рис. 3).

Учитывая точки зрения известных исследователей по действию добавок на спекание корунда [4—7], принимая во внимание последние сведения о соответствующих физико-химических системах [8, 9] и опираясь на полученные нами экспериментальные данные, мы придерживаемся следующего толкования механизма действия рассматриваемых добавок. Прежде всего, характер взаимодействия добавок с основной фазой — корундом будет зависеть от химической природы добавок. Так,

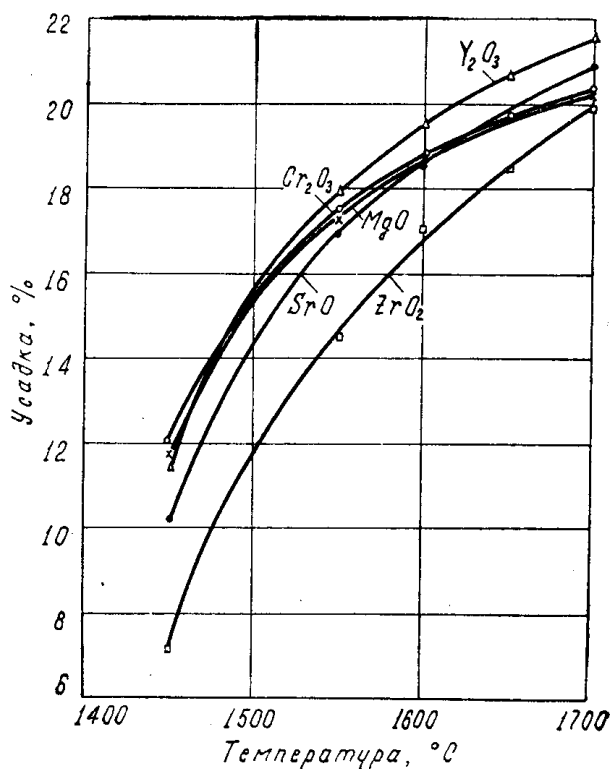


Рис. 3. Температурная зависимость усадки образцов из глинозема с различными добавками (содержание вводимых окислов 0,25 мол%).

в случае MgO и SrO, которые легко образуют с Al₂O₃ шпинель и соединение SrO·6Al₂O₃ образуется тонкий слой новообразований на зернах корунда с меньшей поверхностной энергией. Это приводит к улучшению спекания без рекристаллизационного роста зерен. Частичное внедрение ионов Mg²⁺ и Sr²⁺ в решетку корунда либо отсутствует, либо играет второстепенную роль. Отсюда наблюдается линейная зависимость действия этих добавок на уплотнение образцов из окиси алюминия при термической обработке (рис. 1).

Добавки ZrO₂, Y₂O₃ обладают весьма ограниченной растворимостью в окиси алюминия (для Y₂O₃ это даже предположение), поэтому до предела растворения добавки в окиси алюминия наблюдается нелинейная зависимость в уплотнении образцов. В дальнейшем механизм действия этих добавок аналогичен механизму действия добавки MgO.

Экстремум в действии добавки Cr₂O₃ можно объяснить тем, что в твердой фазе наряду с растворением Cr₂O₃ в окиси алюминия с определенных количеств добавки образуется твердый раствор Al₂O₃ в окиси хрома. Эта новая фаза возможно и препятствует спеканию корунда. Но для подтверждения такого объяснения необходимы дополнительные исследования с применением более точных методов.

Эффективность действия вводимых добавок в большей степени связана с радиусом соответствующих ионов (табл. 2). При одинаковой зарядности примесных ионов действие их лучше в случае большего радиуса, что видно из сравнения действия SrO и MgO, Y₂O₃ и Cr₂O₃.

Используя результаты данных исследований, была получена по спековой технологии корундовая керамика с добавками MgO, SrO и Y₂O₃ совместно с MgO. Изделия из керамики имели нулевое водопоглощение (вакуумную плотность), объемный вес, равный 3,92 г/см³, проч-

ность при статическом изгибе порядка 3700—3900 кг/см² и хорошие диэлектрические характеристики.

Таблица 2

Радиусы ионов (Å) по Полингу [2]						
И о н						
Mg ²⁺	Sr ²⁺	O ²⁻	Al ³⁺	Y ³⁺	Cr ³⁺	Zr ⁴⁺
065	1,13	1,40	0,50	0,93	0,64	0,80

Выводы

1. Добавки Y₂O₃, MgO, SrO, Cr₂O₃ и ZrO₂ в небольших количествах заметно улучшают спекаемость порошкообразного глинозема. Эффективность действия добавки находится в прямой зависимости от химической природы и ионного радиуса вводимого катиона.

2. Наиболее перспективными для практического использования являются добавки Y₂O₃, SrO и MgO в количествах, не превышающих 0,25 мол %. Действие добавки Cr₂O₃ на спекание глинозема нуждается в дополнительном исследовании.

3. Корундовая керамика, полученная на основе технического глинозема с рекомендуемыми добавками (MgO, SrO, Y₂O₃), имеет высокую плотность, механическую прочность и хорошие диэлектрические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., Госстройиздат, 1961.
2. У. Д. Кингери. Введение в керамику. Изд-во литературы по строительству, М., 1967.
3. В. Л. Балкевич. Техническая керамика. М., Госстройиздат, 1968.
4. Э. В. Дегтярева, И. С. Кайнарский. Спекание корунда с добавками. Труды МХТИ, вып. 24, 1957.
5. Н. Н. Силина. Исследование влияния добавок ZrO₂, CrO₃, TiO₂, MgO на некоторые важнейшие свойства корундовой керамики. Автореферат диссертации, 1955.
6. Н. М. Павлушкин. Спеченный корунд. М., 1961.
7. Н. М. Павлушкин. Влияние добавок элементов II группы на свойства спеченного глинозема. Исследования в области химической технологии стекла и керамики. Сб. трудов. М., 1962.
8. А. С. Бережной. Многокомпонентные системы окислов. Киев, «Наукова думка», 1970.
9. Н. А. Торопов и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Л., «Наука», 1969.