

На правах рукописи

Неввонен Ольга Владимировна

**АКТИВИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ И
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ С ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2006

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор

Хабас Тамара Андреевна

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Гузеев Виталий Васильевич
Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация: ФГУП «Сибирский химический комбинат»
Федерального Агентства по атомной энергии, г. Северск

Защита состоится 15 июня 2006 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 12 мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время техническая керамика является самостоятельным классом материалов и находит все большее применение в различных отраслях техники и промышленности, таких как электротехника, энергетика, в том числе ядерная, радиотехника, металлургия, химическое машиностроение.

Весьма востребованными и перспективными керамическими материалами для современной техники являются кордиерит ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), алюмомагнезиальная шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и диоксид циркония (ZrO_2). Эти материалы представляют значительный интерес для получения на их основе электроизоляционной и термостойкой керамики.

Основная трудность получения керамического материала на основе тугоплавких оксидов состоит в необходимости применения высоких температур при синтезе и спекании изделий до вакуумплотного состояния. Температура спекания керамики на основе MgAl_2O_4 находится в пределах 1600 – 1750 °С. При синтезе кордиерита технология получения материала с высоким содержанием синтезированной фазы предусматривает длительные выдержки при температурах 1250-1350°С. Вопрос о снижении температуры, времени синтеза и спекания материалов технического и промышленного назначения является важным и актуальным в настоящее время. Решение этой проблемы позволит снизить энергозатраты при производстве данных материалов.

Актуальной является также задача сохранения геометрических размеров изделий при спекании. Получение безусадочных материалов методом реакционного спекания позволит расширить области применения керамических материалов. В настоящее время в связи с необходимостью обработки мельчайших деталей после спекания до строго заданных размеров их использование в таких областях как микротехника и медицинская техника (в частности при зубном протезировании) весьма ограничено.

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ:

2002-2004 гг. - Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе; 2004 г. грант РФФИ - Исследование формирования пассивирующих покрытий на наноразмерных частицах металлов и разработка физико-химических основ теории пассивации наночастиц металлов.

Цель работы. Разработка технологии получения керамических материалов в системах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ с добавками нанодисперсного порошка алюминия.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование влияния добавок нанодисперсного алюминия на процессы твердофазового синтеза и спекания сложных соединений системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (шпинели и кордиерита);
- изучение особенностей синтеза кордиерита в присутствии добавок нанодисперсного алюминия из влагосодержащих шихт;
- исследование поведения нанопорошка алюминия при реакционном синтезе плотного безусадочного материала системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$;
- исследование влияния добавок оксидно-нитридного состава, полученного сжиганием нанопорошка алюминия с оксидами и минералами, на синтез соединений системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Научная новизна

1. Установлено активирующее действие добавок нанодисперсного алюминия на синтез и спекание оксидных соединений систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (кордиерит, шпинель) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ за счет высокой химической активности образующегося при окислении оксида алюминия, при этом энергия активации процессов синтеза снижается на 75-250 кДж/моль.
2. Установлено, что активирующее действие добавок, полученных сжиганием оксидно- и минерально-металлических смесей, на синтез соединений системы « $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ » зависит от компонентного состава неметаллической составляющей исходной шихты при получении добавки и связано с различным содержанием стеклофазы в её составе. В случае, когда неметаллическая составляющая представлена смесью минералов, активирующий эффект проявляется уже при относительно невысоких температурах синтеза (1150-1200°C на примере кордиерита), если в исходный состав входят оксиды – интенсификация синтеза достигается при более высоких температурах (выше 1300°C).
3. Установлено, что применение в качестве компонента шихты нанодисперсного алюминия и продуктов его сжигания на воздухе уменьшает усадку спекаемых изделий за счет компенсации ее объемно-структурными преобразованиями окисляющихся компонентов, что делает возможным получение керамики систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с пониженным и нулевым значением усадки. При этом для получения плотной керамики скорость подъема температуры не должна превышать 1 град/мин, это обеспечивает протекание процесса окисления без образования расплава металла.
4. Установлено, что активирование процесса синтеза кордиерита из влагосодержащих шихт в присутствии нанопорошка алюминия связано с образованием тонкодисперсного высокоактивного гидроксида алюминия на стадии формования, который трансформируется при обжиге в высокоактивный оксид алюминия.

Практическая значимость работы

1. Разработаны составы для получения керамических материалов ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) с добавками нанопорошка алюминия. Применение добавок нанодисперсного алюминия в шихты на основе минеральных и оксидных композиций позволяет снизить температуру обжига на $100\text{-}150^\circ\text{C}$ с сохранением высокого содержания синтезируемой фазы. Применение добавок сожженных смесей нанодисперсного алюминия с природными и оксидными компонентами активируют синтез сложных соединений системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при содержании добавки $2,5\text{-}5\%$ (мас) и позволяют снизить температуру синтеза на $75\text{-}100^\circ\text{C}$.
2. Разработан метод определения оптимального времени смешивания оксидных силикатных материалов при сухом способе приготовления шихты, заключающийся в применении компьютерных цветовых моделей RGB по программе Adobe Photoshop для обработки компьютерного изображения поверхностей образцов шихты.
3. Предложена технология получения безусадочной керамики с использованием нанодисперсного порошка алюминия, показано, что применение добавок нанодисперсного алюминия улучшает формуемость масс, приводит к уменьшению давления, требуемого для получения безусадочной керамики с пористостью менее 2% .

Положения, выносимые на защиту

1. Положение об активирующей роли добавок нанодисперсного порошка алюминия на процессы синтеза и спекания керамических материалов систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при термообработке в окислительной атмосфере.
2. Результаты расчета кинетических характеристик шпинелеобразования с добавками нанодисперсного порошка алюминия.
3. Положение об активирующей роли добавок оксидно-нитридного состава, полученных сжиганием минерально- и оксидно-металлических шихт, на процессы синтеза шпинели и кордиерита.
4. Эффект компенсации усадки объемно-структурными преобразованиями при окислении добавок нанодисперсного порошка алюминия при получении плотных безусадочных материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.
5. Механизм активирования синтеза и спекания кордиерита добавками нанопорошка алюминия из влагосодержащих шихт, заключающийся в образовании тонкодисперсного высокоактивного гидроксида алюминия на стадии формования с его последующей трансформацией при обжиге до высокоактивного оксида алюминия.
6. Новый способ определения оптимального времени смешивания сухих шихт, содержащих добавки нанодисперсного алюминия, заключающийся в применении компьютерных цветовых моделей RGB.

Личный вклад. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований, анализ и интерпретацию полученных результатов. Основная часть экспериментальной работы была выполнена лично автором.

Реализация результатов работы. Разработанные составы и технология активирования синтеза кордиеритовой керамики добавками нанодисперсного алюминия опробованы при производстве партии блочных носителей катализаторов в цехе ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск).

Составы кварцевой керамики повышенной проникающей пористости внедрены на ГНУ «НИИ ЯФ при ТПУ» (г. Томск) для изготовления экстракторов стационарного генератора технеция-99m (установка по производству радиофармпрепарата).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на IV, VII, VIII Международных научно-технических симпозиумах имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2002-2004 гг.); Международной научной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (г. Волгоград, 2004 г.); II, III Всероссийских научно-практических конференциях «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2002, 2004 гг.); Всероссийской научно-технической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (г. Москва, 2003); Международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (г. Москва, 2003); VII, X Международных научно-технических конференциях «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2002, 2004, 2006 гг.); IV семинаре СО РАН-УрОРАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Волгоград, 2004); Уральской научно-практической конференции «Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов» (г. Екатеринбург, 2003 г.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов «Новые огнеупоры» (г. Москва, 2004 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 научных работ, в том числе 3 статьи в специализированных научных журналах, 1 заявка на изобретение и 1 патент.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 136 наименований; содержит 185 страниц машинописного текста и включает 97 рисунков, 30 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (*Применение металлов в технологии керамических материалов*) обобщены литературные данные об активировании синтеза и спекания керамических материалов систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

различными добавками. Применение металлических порошков в технологии керамики связано в основном с изготовлением композиционных, дисперсно-упрочненных материалов и керметов, как традиционными методами порошковой металлургии, так и новейшими, с использованием реакционного замещения для получения материалов, идентичных первоначальному полуфабрикату по форме и размерам. При получении оксидной керамики, не содержащей фазы металла в чистом виде, используются методы, основанные на окислении порошкового металла или интерметаллических соединений (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, методы реакционного связывания оксида алюминия, окисления идентичного металла с изменением объема). При этом возможно получение безупрочной керамики с высокими физико-механическими характеристиками при пониженных температурах обжига.

Во второй главе (*Методы исследования и характеристика исходных материалов*) приводятся данные о применяемых в работе методах и методиках исследований исходных материалов и готовых изделий, а также дана характеристика исходных материалов.

Нанодисперсный порошок алюминия, полученный электрическим взрывом проводника, характеризуется средним размером частиц 150-200 нм. Частицы металла имеют сферическую форму и защищены сверху оксидной оболочкой, препятствующей его предварительному окислению на воздухе. При нагревании порошка окисление начинается при температурах 400-450°C.

Благодаря высокой энергонасыщенности нанопорошок перспективен для использования его в керамической технологии, в частности для активирования синтеза и спекания оксидных соединений, при получении материалов горением и реакционным спеканием. Приводятся схемы получения материалов с добавками нанодисперсного алюминия, применяемые в работе.

При исследовании свойств сырьевых материалов и полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М, Siemens D5005), комплексный термический анализ (Q-1550 D, STA 449C), электронную микроскопию (JSM-740), фотоколориметрический анализ и прочие методы анализа. Для контроля степени гомогенности оксидно-металлических смесей в данной работе применялся разработанный в соавторстве метод с применением компьютерных цветовых моделей RGB для обработки сканированного изображения поверхностей образцов шихты. Суть метода состоит в том, что определение оптимальной продолжительности процесса смешения производится по графику изменения интенсивности яркости окраски шихты. Оптимально-достаточным считается момент времени, при котором изменения окраски не наблюдается.

В третьей главе (*Исследование процессов синтеза и спекания керамических материалов в присутствии добавок нанодисперсного порошка алюминия*) установлены оптимальные параметры активирования синтеза шпинели и кордиерита добавками нанодисперсного порошка алюминия.

Поскольку механизм действия металлической добавки включает стадию превращения металла в оксид, то интенсивность синтеза керамического материала должна быть чувствительна к степени уплотнения шихты. Для выяснения этого предположения были проведены эксперименты на примере синтеза алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) с изменением удельного давления прессования от 50 до 300 МПа. Синтез АМШ проводился из химически чистых оксидов магния и алюминия. Металлический порошок вводился в шихту, частично заменяя оксид алюминия. Расчет необходимого количества металлической добавки производился с учетом ее последующего окисления до Al_2O_3 с сохранением стехиометрического соотношения оксидов, характерного для шпинели.

В области концентраций до 1 % (мас) интенсивность рентгеновского рефлекса новой фазы растет с увеличением давления (рис. 1 а). Особенно это хорошо видно при исследовании образцов с оптимальным содержанием алюминия в исходной шихте. Дальнейшее увеличение содержания алюминия приводит к снижению количества синтезируемой фазы с повышением давления прессования. Наблюдаемое, по-видимому, является сложением двух эффектов: с повышением давления увеличивается поверхность контакта реагирующих компонентов, и, одновременно, затрудняется диффузия кислорода вглубь образца. Первое приводит к увеличению количества синтезируемой фазы, второе к ее уменьшению. Если действие первого фактора распространяется одинаково на все составы, поскольку отражает взаимодействие между макрокомпонентами, то влияние второго тем заметнее, чем больше содержание в исходной шихте металлического компонента.

При любой продолжительности обжига интенсивность синтеза АМШ в смесях с добавкой нанодисперсного алюминия значительно выше, чем в образцах без добавок (рис. 1 б). При этом количество вводимой добавки сравнительно невелико (исследовались составы, содержащие максимально 2 % (мас) алюминия).

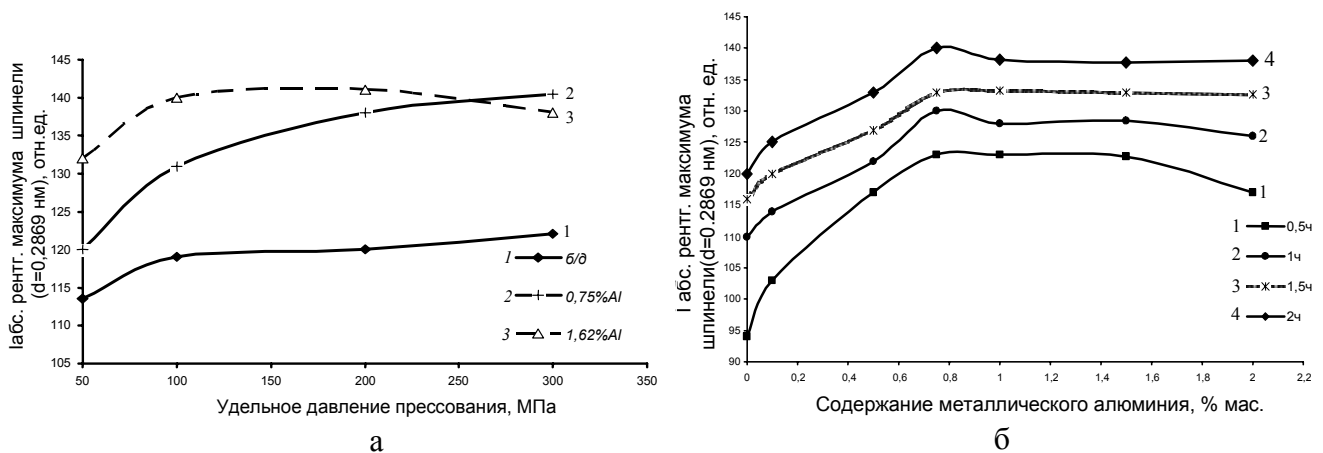


Рисунок 1 – Влияние давления прессования (а) и добавок нанодисперсного порошка алюминия (б) на выход шпинели

На кривых зависимости интенсивности рентгеновского рефлекса АМШ ($d=0,2859$ нм) от количества вводимой добавки (рис. 1 б) прослеживается наличие максимума около 0,75 % (мас). В данных условиях проведения процесса (уплотнение шихты при $P_{уд} = 50$ МПа, $T_{обж} = 1200^{\circ}\text{C}$) это содержание активирующей добавки можно считать оптимальным, так как положение максимума сохраняется при всех экспозициях.

Активирование синтеза кордиерита осуществлялось в смесях на основе природных компонентов (каолин, тальк, гиббсит). Количество вводимого алюминия рассчитывалось исходя из 10-50 % замены необходимого гидроксида алюминия, что в пересчете на металлический алюминий составило 1,41-3,14 % от массы шихты. Как видно из полученных данных (рис. 2), введение нанопорошка увеличивает выход синтезируемой фазы, оптимальная добавка нанодисперсного алюминия при температуре синтеза 1200°C составляет 1,41-2,12 %. Тогда как в шихтах без добавок вплоть до 1200°C наблюдается довольно длительный индукционный период.

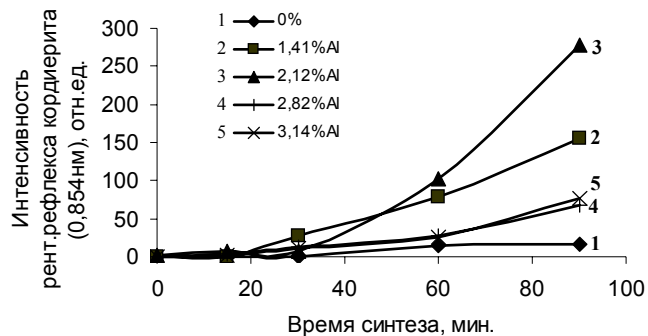


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности рентгеновского максимума кордиерита от количества нанодисперсного алюминия в шихте состава «каолин Жур.Лог-тальк Онотский- гиббсит» (1200°C)

усадки, в отличие от материала без добавок. При оптимальном содержании металла в шихте (1,41-2,12 % (мас)) предел прочности материала при изгибе уже после получасового обжига увеличивается практически в два раза, при этом пористость достигает минимально возможного значения в данных условиях обжига.

Так как в производственных условиях изделия из кордиерита (элементы высоковольтной и низковольтной электротехники, носители катализаторов, термостойкая посуда, капсулы, фурнитура и др.) чаще всего формуются из пластических, водосодержащих масс, то при контакте с водой активность нанодисперсного алюминия для дальнейшего высокотемпературного синтеза может быть потеряна в первые минуты смешивания массы. Для выяснения

При использовании высокодисперсного порошка металла в качестве активатора твердофазового синтеза одновременно достигается эффект уплотнения спекаемого материала, при этом значение усадки практически не изменяется с увеличением продолжительности обжига, т.е. материал с добавками наноразмерного алюминия спекается с уменьшением

этого вопроса был поставлен эксперимент по введению добавок в количестве от 1 до 6 % (мас) в стехиометрические увлажняемые смеси (табл.1).

Таблица 1 – Состав смесей для синтеза кордиерита из пластичных масс, % (мас)

Номер смеси	Смесь глина-тальк-псевдобемит в стехиометрии кордиерита	Порошок кордиерита	Нанодисперсный алюминий	Оксидно-нитридная добавка
1	90	10	-	-
2	89	10	1	-
3	88	10	-	2
4	100	-	-	-
5	99	-	1	-
6	98	-	2	-

Проведенный после термообработки рентгенофазовый анализ показал, что, несмотря на переход металлического алюминия в гидроксид, выход синтезируемой фазы кордиерита в образцах с добавками увеличивается (рис. 3). С увеличением времени выдержки в смесях с добавкой только готовой фазы кордиерита наблюдается незначительное повышение выхода синтезируемой фазы, более интенсивно процесс кордиеритообразования протекает в шихтах с добавками алюминия. Уже при температуре 1150°C очевиден эффект активации синтезируемого материала добавками нанодисперсного порошка алюминия. В шихтах, не содержащих кордиеритного материала, влияние металла проявляется при более высоких температурах, при этом оптимальное количество металлической добавки составляет 1 % (мас).

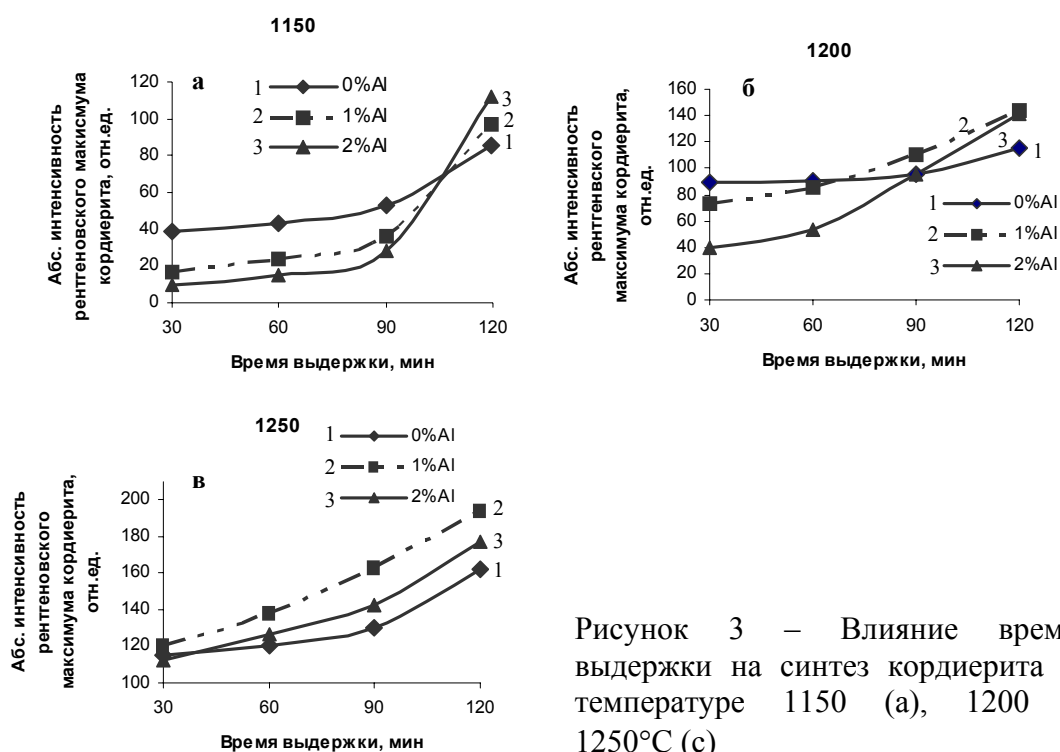


Рисунок 3 – Влияние времени выдержки на синтез кордиерита при температуре 1150 (а), 1200 (б), 1250°C (с)

Увеличение содержания нанопорошка алюминия в шихте выше оптимального приводит к незначительному уменьшению выхода кордиерита, однако результативность синтеза выше, чем в образцах без добавок.

Особенностью активирования нанодисперсным алюминием увлажненных шихт в отличие от полусухого прессования является наличие довольно длительного индукционного периода, которого в сухих шихтах практически не бывает. На первой стадии термообработки (1150°C) выход кордиерита в смесях с добавками даже ниже, чем в смесях без добавок, причем снижение выхода пропорционально количеству добавки. Следовательно, добавка в момент дегидратации препятствует диффузионному взаимодействию компонентов шихты. Эффект торможения реакции при низких температурах замечен несмотря на небольшое содержание добавки алюминия в шихте. Это обусловлено наноразмерностью частиц металла и связанной с этим значительной поверхностью контакта материалов. С повышением температуры процесс превращения в шихтах с добавками идет с заметным сокращением индукционного периода, в то время как в недопированных шихтах продолжительность индукционного периода остается больше даже при 1250°C.

Увеличение количества металлической составляющей в шихте приводит к повышению прочности образцов синтезируемого материала. Наибольшее значение прочности (40,16 МПа) характерно для образцов с комплексной добавкой фазы готового материала и нанодисперсного алюминия (состав №2, табл.1). Минимальной прочностью (11,2 МПа) обладают образцы стандартного состава без добавок (состав №4, табл.1).

Термический коэффициент линейного расширения образцов также закономерно изменяется по мере увеличения содержания кордиерита (табл. 2).

Таблица 2 – Температурный коэффициент линейного расширения образцов, обожженных при 1250°C, выдержка 1 час

Номер состава	Добавки в шихту кордиеритового состава	ТКЛР, $\times 10^6$ град ⁻¹ в интервале 20-800°C
1	Бой кордиерита	2,988
2	Бой кордиерита, 1 % (мас) Al	2,771
3	Без добавок	3,414
4	1 % (мас) Al	3,379
5	2 % (мас) Al	3,613

В четвертой главе (Исследование процессов фазообразования и спекания керамики системы Al_2O_3 - ZrO_2 с использованием добавок нанодисперсного порошка алюминия) рассмотрено влияние добавок нанопорошка алюминия на формирование плотной структуры безусадочной керамики при реакционном спекании шихты.

При получении реакционно-связанной керамики с пониженным значением усадки нанопорошок алюминия применялся как реакционная

добавка к смеси на основе ZrAl_3 . Обжиг образцов проводился в атмосфере синтетического воздуха (20,5% O_2 в N_2).

Исходная плотность образца определяет величину начальной плотности контактов между зернами и тем самым условия дальнейшего спекания. С целью исследования влияния давления прессования и добавок нанодисперсного порошка алюминия на плотность сформованных изделий были изготовлены образцы в виде таблеток диаметром 15 мм. Удельное давление прессования варьировалось в диапазоне от 50 до 550 МПа с шагом 50 МПа. Плотность пресс-образцов была рассчитана исходя из их массы и геометрических размеров и пересчитана относительно теоретической.

Зависимость относительной плотности сформованных образцов от давления прессования для смесей с различным содержанием нанодисперсного порошка металла представлена на рис. 4. Низкие давления прессования (до 100 МПа) не обеспечивают достаточной прочности заготовки вследствие отсутствия необходимого механического сцепления частиц друг с другом. При увеличении давления прессования плотность прессовок монотонно растет и достигает при максимально возможном давлении прессования (550 МПа) значений 73-80 % от теоретической. Повышение давления прессования выше 550 МПа приводит к образованию перепрессовочных дефектов в виде трещин и расслоений.

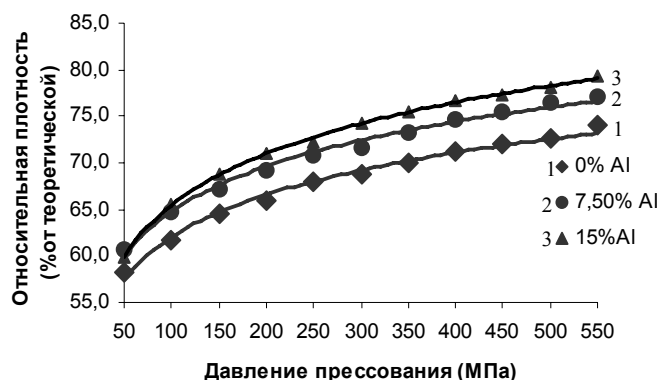


Рисунок 4 – Зависимость относительной плотности сформованных образцов от давления прессования при содержании нанодисперсного алюминия в исходной шихте 0; 7,5 и 15 %

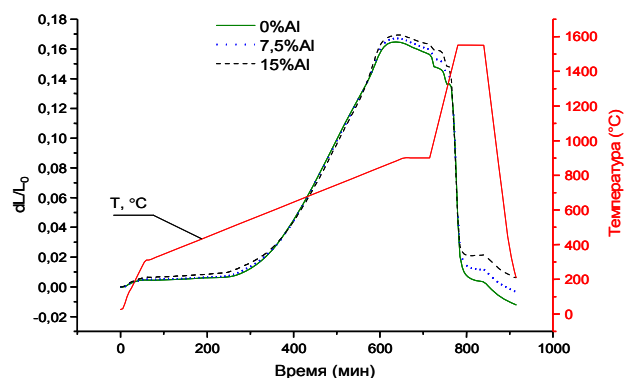
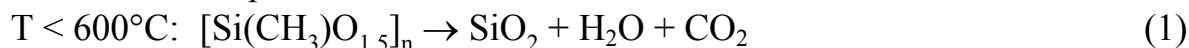


Рисунок 5 – Дилатометрические кривые шихт с добавками нанодисперсного алюминия

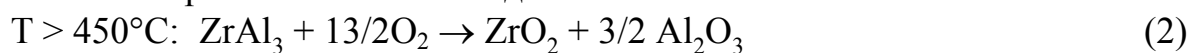
Термическое поведение смесей исследовалось с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дилатометрического анализа.

Анализ фазового состава образцов свидетельствует о протекании следующих процессов при нагревании реакционных шихт:

- пиролиз Si-полимера до SiO_2



- окисление интерметаллических соединений



- процессы фазообразования



По данным дилатометрического анализа (рис. 5) к 900°C процесс окисления завершается и начинается процесс спекания, который после температуры 1550°C с выдержкой 1 час полностью прекращается.

Микроструктура протравленных аншлифов материалов системы Al_2O_3 - ZrO_2 , полученных реакционным спеканием при 1550°C с выдержкой при конечной температуре 1 час, представлена на рис. 6.

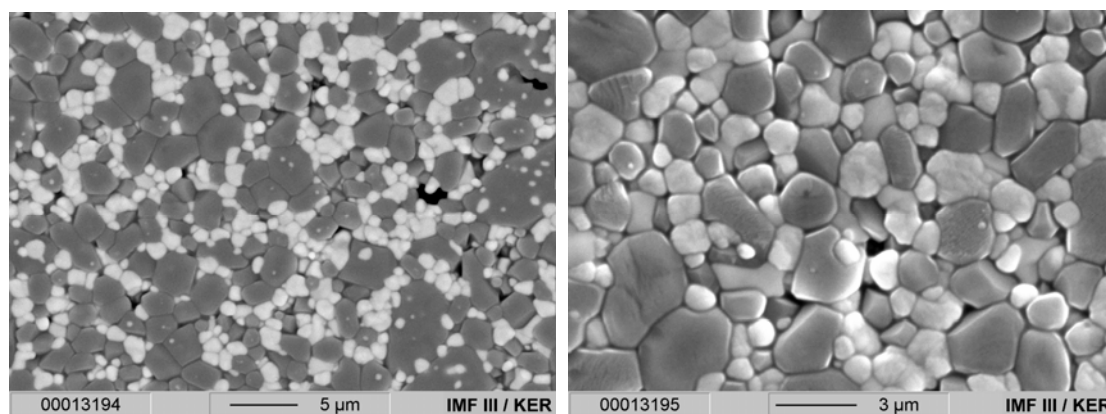


Рисунок 6 – Электронные микрофотографии протравленных аншлифов спеченной керамики системы Al_2O_3 - ZrO_2 (1550°C , выдержка 1 час) с добавкой нанодисперсного порошка алюминия в количестве 15 % (мас)

Анализ структуры материалов различного состава не выявил особых различий в зависимости от количества нанодисперсного алюминия, все образцы характеризуются однородной мелкозернистой микроструктурой. На микрофотографиях легко различимы две фазы: диоксида циркония – светлые кристаллы размером 1-2,5 мкм и корунда – темно-серые кристаллы размером до 5 мкм.

Образцы всех составов обладают небольшой равномерно распределенной пористостью, величина которой согласно данным ртутной порометрии не превышает 2 %.

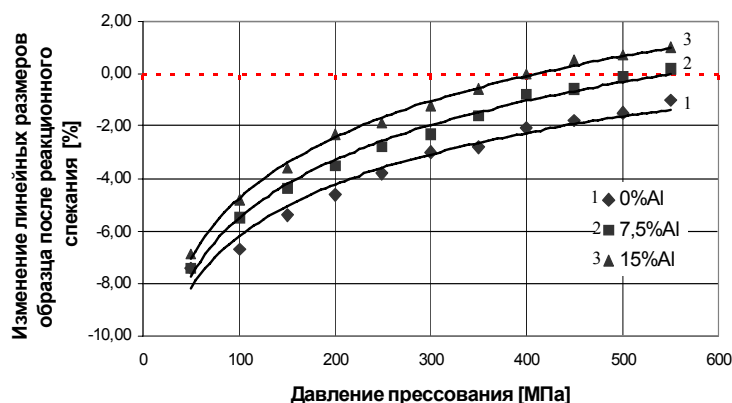


Рисунок 7 – Зависимость изменения линейных размеров образцов после реакционного спекания от давления прессования для смесей без добавок; с 7,5 % и 15 % нанопорошка алюминия (температура обжига 1550°C, выдержка при конечной температуре 1 час)

Установлено, что с добавлением нанодисперсного алюминия в количестве 15 %мас. возможно получение безусадочной керамики при давлении прессования 400 МПа, а в количестве 7,5 % – при 500 МПа. При этом смесь, не содержащая добавок металлической фазы, даже при давлении прессования, превышающих 500 МПа, характеризуется значением объемной усадки около 3 % (рис. 7).

В пятой главе (Активирование процесса синтеза оксидных соединений добавками сожженных смесей) изложены установленные закономерности активирования процесса синтеза шпинели и кордиерита добавками сожженных смесей.

Наличие избыточной запасенной энергии порошков металлов позволяет осуществлять окисление их на воздухе в режиме самоподдерживающегося процесса горения. Сжигание оксидно- и минерально-металлических смесей осуществлялось в свободнонасыпанном состоянии на воздухе при общей массе навески 5-10 г.

Установлено, что минимальное количество наноалюминия в смесях, способных к самопроизвольному горению, составляет 30 %. Максимальная температура горения уменьшается от 2200°C (для горения чистого металла) до 1390°C (минерально-металлический состав с минимальным содержанием алюминия).

Продукты горения образуют объемную каркасную структуру со структурообразующими фрагментами в виде игольчатых кристаллов нитрида алюминия длиной несколько десятков и толщиной 1-10 мкм. Внутри каркаса встречаются структуры нитевидной формы, сформированные из более мелких фрагментов с характерными размерами 0,2-0,1 мкм.

В порошках после горения остается некоторое количество непрореагировавшего металла, которое зависит в основном от условий

проведения эксперимента и от количества введенного металла в шихту: с увеличением содержания алюминия в исходном составе увеличивается его остаток (рис. 8), который в любом случае не превышает 16-18 % (мас).

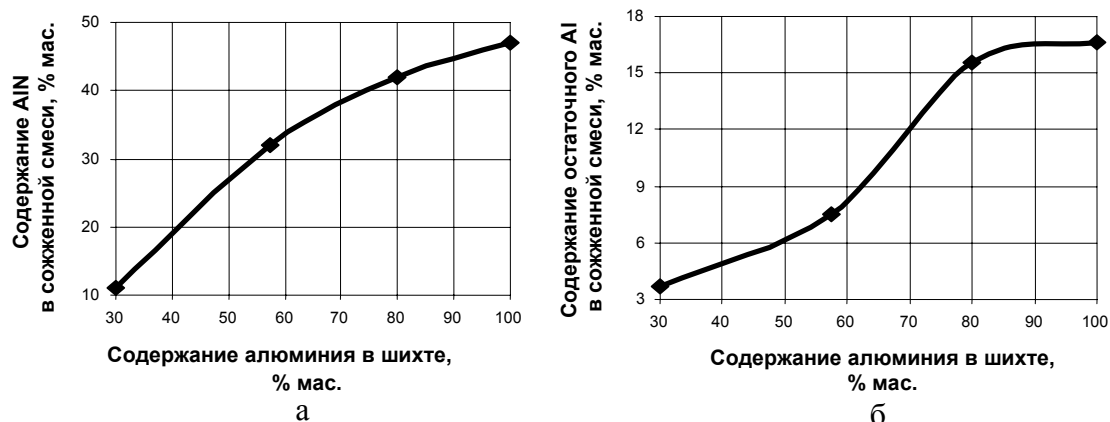


Рисунок 8 – Зависимость изменения содержания AlN (а) и остаточного алюминия (б) в сожженном материале исходного состава «MgO-Al₂O₃-SiO₂-Al» от количества нанодисперсного алюминия в шихте

Исследование химического анализа спеков показало, что снижение величины соотношения металл/неметалл ведет одновременно к уменьшению степени превращения алюминия в нитрид алюминия. Теплота, выделяемая при горении алюминия в минеральных композициях, поглощается минеральными компонентами и расходуется на их видоизменение (дегидратацию, плавление, полиморфное превращение, синтез соединений). Поэтому выход нитрида алюминия в образцах, содержащих природные минералы гораздо ниже, чем в составах, состоящих из тугоплавких оксидов.

Последующее изменение состава и структуры сожженных смесей зависит

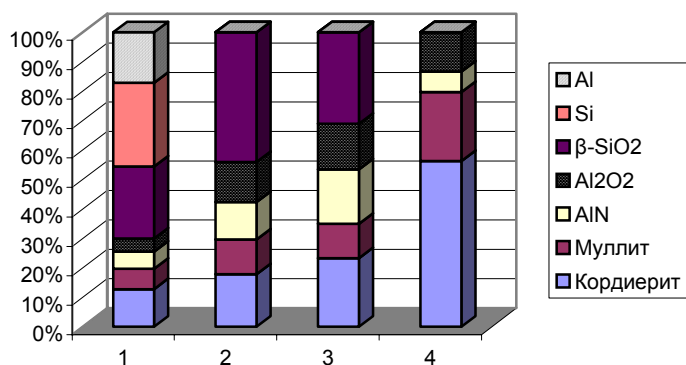


Рисунок 9 – Соотношения интенсивностей рентгеновских рефлексов соединений смеси исходного состава

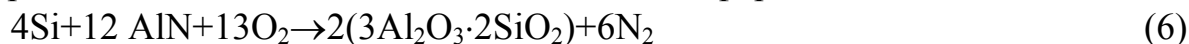
«35,12 % тальк-29,88 % глина-35 % Al»:

- 1 – после сжигания;
- 2 – после горячего прессования (1250°C, 30 мин, P= 46,6 МПа)
- 3 – после обжига в атмосфере азота (1250°C, 1 час)
- 4 – после обжига на воздухе (1250°C, 1 час)

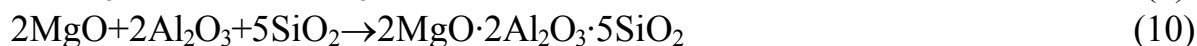
от условий термообработки при получении керамических материалов. На рис. 9 показана зависимость фазового состава сожженной композиции исходного состава «глина-тальк-Al» в зависимости от вида термообработки. Образцы после горячего прессования в азоте имеют практически такой же состав, как и после традиционного обжига прессовок в атмосфере азота. Сравнение представленных данных свидетельствует о том, что термообработка в азоте в меньшей степени способствует

формированию оксидного каркаса структуры, чем обжиг на воздухе, но ведет к сохранению и увеличению ее нитридной составляющей.

При термообработке на воздухе возможно как реакционное взаимодействие металлического кремния и нитрида алюминия с участием кислорода, так и взаимодействие их окисленных форм с компонентами шихты:



или



Исследование влияния добавок сожженных смесей при синтезе **кордиерита** проводилось в шихтах, составленных на основе чистых оксидов и природных минералов. В случае использования природного сырья шихта стехиометрического состава соответствовала компонентному составу 32,42 % глины Воронинской, 38,05 % талька Онотского, 29,53 % AlOOH . При использовании оксидов в стехиометрии кордиерита состав шихты имел следующий вид: 13,7 % MgO , 34,93 % SiO_2 , 51,37 % Al_2O_3 .

В качестве активирующей добавки использовались сожженные композиции исходного состава глина-тальк- AlOOH -35 % Al и MgO-SiO_2 -30 % Al . При этом учитывалось окисление нанодисперсного алюминия на воздухе до оксида с сохранением соотношения компонентов, присущего кордиериту. Измельченный спек вводился в смеси в количестве от 0,5-5 % (мас), с последующим смешением и прессованием образцов при удельном давлении 100 МПа.

Синтез проводился на воздухе в печах с силитовыми и хромит-лантановыми нагревателями при температурах 1150-1300°C с выдержкой при конечной температуре 1,5 часа.

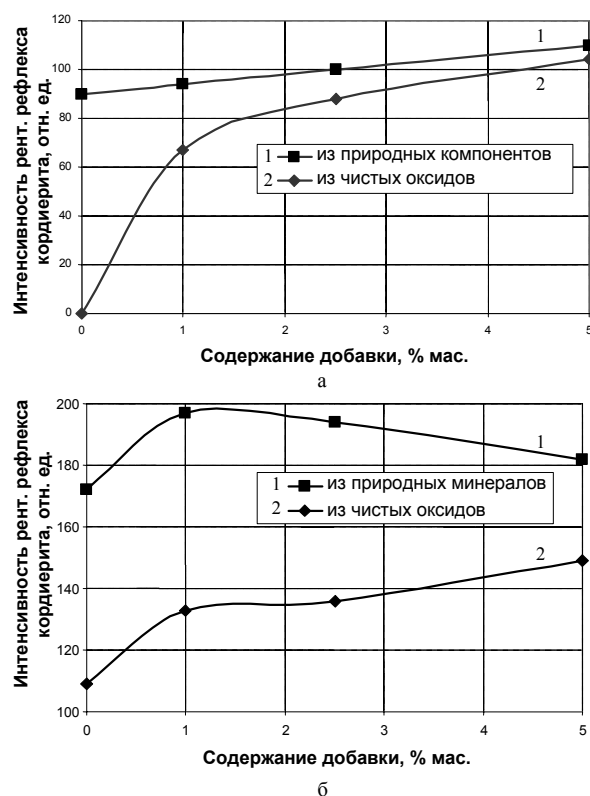


Рисунок 10 – Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита (0,854 нм), синтезированного из чистых оксидов и природных минералов, от количества добавки сожженной смеси исходного состава «35 % Al – 65 % (глина-тальк- AlOOH)» при температуре обжига: а – 1200°C, б – 1250°C

Данные рентгенофазового анализа показали, что введение практически любого количества добавки сожженной минерально-металлической смеси положительно сказывается на выходе кордиеритовой фазы. Графики, представленные на рис. 10, отображают зависимость интенсивности рефлекса кордиерита от количества добавки в шихтах из природных минералов и чистых оксидов при температуре синтеза 1200 и 1250°C.

Наиболее заметно влияние таких добавок при проведении синтеза в смесях из чистых оксидов как менее реакционноспособных при невысоких температурах (до 1200°C) термообработки.

При активировании синтеза в минеральных смесях (температура 1250°C) оптимальное содержание сожженной добавки исходного состава «глина-тальк- AlOOH-Al » не превышает 1 % (мас), при этом на рентгенограммах фиксируется практически чистый кордиерит, содержащий небольшое количество примесных фаз. Увеличение содержания сожженной добавки выше оптимального в этой шихте приводит к появлению расплава, и, соответственно, к уменьшению интенсивности рентгеновских рефлексов синтезируемой фазы. Возможность увеличения доли расплава объясняется предысторией самой активирующей добавки, которая получена сжиганием минерально-металлической смеси.

Высокая температура процесса и содержание примесей в исходных минеральных компонентах способствуют тому, что сама добавка несколько аморфизирована. Если при введении добавки в оксидные шихты, среди прочих вышеупомянутых факторов, наличие небольшой доли расплава способствует диффузионному взаимодействию, то в минеральных шихтах это количество добавки (более 1 % (мас)) уже является избыточным и вызывает оплавление частиц кордиерита. Для активирования процесса синтеза кордиерита в минеральных шихтах более эффективна тугоплавкая добавка, сожженный состав на основе оксидов магния, кремния и нанодисперсного алюминия (рис. 11 б). При этом активирующее действие ее наиболее заметно при

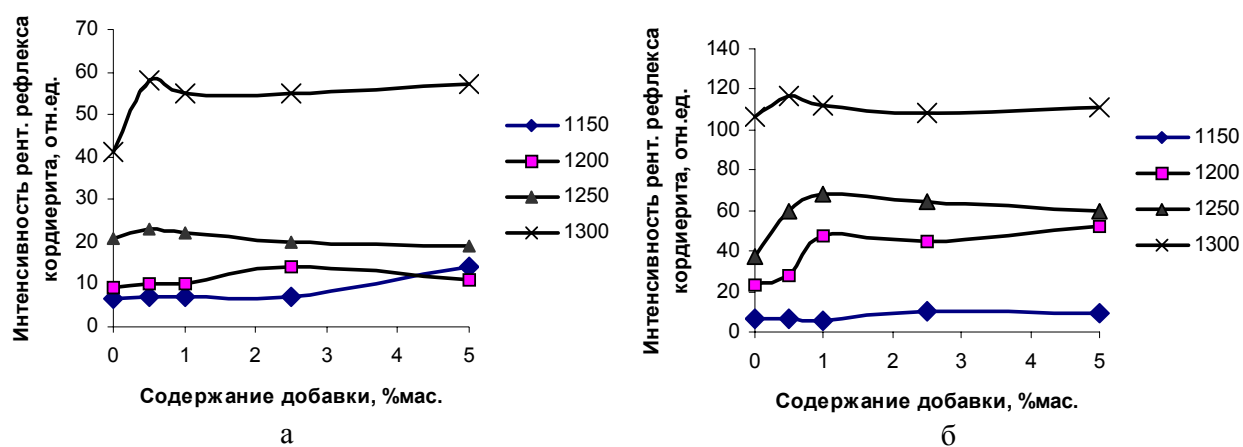


Рисунок 11 – Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита (0,854 нм), синтезированного из чистых оксидов (а) и природных минералов (б), от содержания добавки сожжённой смеси исходного состава « $\text{MgO-SiO}_2\text{-30\%Al}$ » при различной температуре обжига

температурах 1200-1250°C и выражается в увеличении выхода синтезируемой фазы при введении оптимального количества добавки (до 1 % (мас)) на 44 % по сравнению с шихтами без добавок. Влияние этой же добавки на синтез из шихт оксидного состава приводит к увеличению кордиеритовой фазы лишь на 16 % (температура 1200-1250°C), однако с повышением температуры обжига до 1300°C активирующее действие ее усиливается (максимально до 30 %) (рис. 11 а).

При синтезе шпинели в качестве активирующей добавки применялась сожженная смесь исходного состава «MgO-57,45 % Al». Количество добавки в смесях стехиометрического состава составляло 1-10 % (мас), температурная обработка спрессованных образцов осуществлялась в диапазоне 1200-1600°C с выдержкой при конечной температуре 1,5 часа.

По данным РФА зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов шпинели от содержания сожженной добавки имеет экстремальный характер (рис. 12). Введение добавки в количестве от 1 до 5 % сопровождается увеличением выхода алюмомагнезиальной шпинели по сравнению с шихтами без добавок. Дальнейшее увеличение количества вводимой добавки до 10% тормозит процесс синтеза, т.е. существует определенный количественный оптимум, выше которого введение добавок нецелесообразно. В большинстве случаев, оптимальное количество добавки составляет 2,5-5 % (мас).

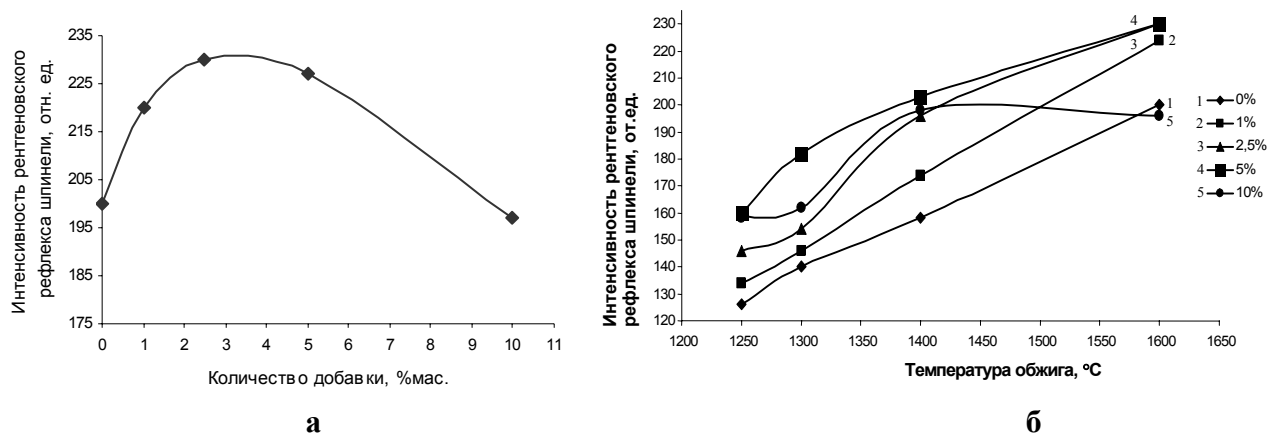


Рисунок 12 – Зависимость интенсивности рентгеновского максимума шпинели ($d=0,285$ нм) от: а - количества добавки нанопорошка алюминия (1200°C, 1,5 ч) и б - температуры обжига

Вероятно, снижение активирующего эффекта связано с затруднением взаимной диффузии реагирующих компонентов вследствие введения большого количества добавки, в том числе из-за образования дополнительной пористости вследствие газовыделения азота при разложении нитрида алюминия.

Поскольку введение добавки, содержащей кристаллическую фазу шпинели, аналогично введению готовой синтезированной из оксидов шпинели, целесообразно провести сравнение эффективности действия

добавок, синтезированных сжиганием и традиционным путем. Поэтому параллельно был проведен эксперимент с введением в шихту тонкомолотого порошка MgAl_2O_4 . Алюмомагнезиальная шпинель для добавки была синтезирована при температуре 1650°C и измельчена мокрым помолом до среднеповерхностного размера зерна 4-7 мкм.

Для выяснения вопроса об относительной эффективности добавок разного состава введена величина относительной активности (рис. 13), рассчитанная как процентное отношение интенсивностей рентгеновских рефлексов синтезируемой фазы шпинели на рентгенограммах образцов с

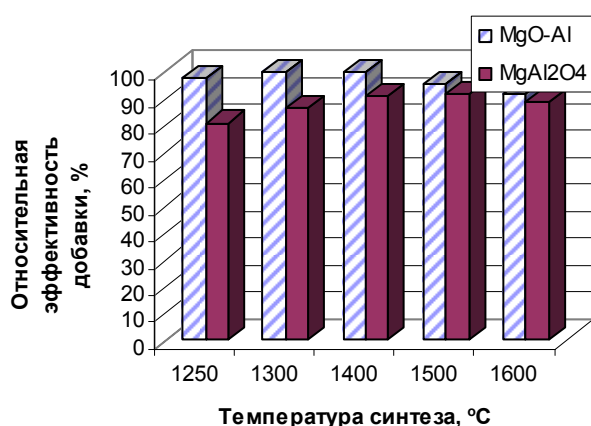


Рисунок 13 – Относительная эффективность добавок при синтезе шпинели

добавками и без добавок. Для расчета принимались во внимание максимально достижимые значения интенсивностей рефлексов при каждой температуре. Интенсивность отражений от образцов с добавками готовой фазы шпинели корректировались в сторону уменьшения на величину, соответствующую введенному количеству готовой фазы.

$$A_o = \frac{I_i - I_s - I_0}{I_0} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где I_i и I_0 - интенсивности рентгеновского рефлекса шпинели в образцах с добавками и без добавок соответственно;

I_s - интенсивность шпинели, соответствующая введенному количеству готовой фазы шпинели.

Наличие центров кристаллизации в виде готовой фазы ускоряет синтез шпинели, однако эффективность такой добавки несколько ниже, чем добавок синтезированных сжиганием. Относительно более низкая эффективность добавки готовой фазы объясняется более крупным размером ее частиц (около 4-5 мкм), что снижает количество центров кристаллизации по сравнению с очень мелкими частицами добавки исходного состава «MgO-Al» (менее 0,1 мкм). Кроме того, кристаллы шпинели твердофазового синтеза после термообработки при 1650°C имеют более упорядоченную структуру, чем частицы после синтеза сжиганием, и вследствие этого менее активны.

Различия в активности добавок можно объяснить и изменениями в их составе при нагревании. Очевидно, что в шихтах с добавками, содержащими AlN, наряду с реакцией твердофазового синтеза из оксидов



происходит также реакционное взаимодействие:



ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Активирующее действие добавок нанодисперсного алюминия на процессы синтеза кордиерита и шпинели проявляется в снижении температуры синтеза на 100-150°C по сравнению с шихтами, не содержащими металлическую добавку. Оптимальное количество нанопорошка алюминия лежит в пределах 0,75-1,5 % (мас), энергия активации процессов уменьшается на 75-250 кДж/моль.
2. Синтез сжиганием в системе оксидов $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить сложные композиционные смеси, содержащие термостойкие, теплопроводные, высокотвердые соединения, такие как: муллит, кордиерит, корунд, нитрид алюминия, распределенные в объеме материала. Фазовый состав продуктов синтеза зависит от соотношения оксид/металл. Оптимальным для получения материала, самоармированного волокнами нитрида алюминия, является диапазон содержания алюминия в шихте 35 – 80 %. Для получения максимального количества зародышей новой фазы содержание алюминия в шихте не должно превышать 35 % (кордиеритовый состав) и 55 % (состав для синтеза шпинели).
3. Порошковые смеси, полученные в процессе горения, могут использоваться как самостоятельный прекурсор при получении керамических материалов и в качестве активаторов твердофазового синтеза шпинели и кордиерита. Оптимальное количество добавок сожженных смесей при синтезе кордиерита и шпинели составляет 2,5 – 5 %.
4. Активирующее действие добавок, полученных сжиганием минерально-металлического состава, проявляется при относительно низких температурах синтеза (1150-1200°C, на примере кордиерита), исходного оксидно-металлического состава – при более высоких температурах (более 1300°C на примере кордиерита), что объясняется различным фазовым составом активирующей добавки (продуктов горения), в том числе различным содержанием стеклофазы.
5. Объемно-структурные преобразования при окислении добавок нанодисперсного алюминия и продуктов его сжигания на воздухе препятствуют изменению геометрических размеров спекаемых изделий, что ведет к уменьшению усадки керамики систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Скорость подъема температуры при содержании нанопорошка алюминия в шихте более 10 % не должна превышать 0,6-1 град/мин, это обеспечивает протекание процесса окисления без образования жидкой фазы.
6. Применение нанодисперсного порошка алюминия способствует процессу уплотнения полуфабриката до величины 77-80 % от теоретической, что ведет к снижению давления, требуемого для получения керамики с нулевым значением усадки. Добавка нанопорошка алюминия в количестве 15 % (мас) позволяет получить безусадочную керамику при давлении прессования 400 МПа, а в количестве 7,5 % – при 500 МПа.
7. Использование добавок нанопорошка алюминия при синтезе материалов методом реакционного спекания позволяет получать безусадочную керамику системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с плотной мелкозернистой структурой и пористостью ниже 2 % при оптимальной температуре 1550°C (выдержка 1 час).
8. Активирование синтеза кордиерита в увлажненных шихтах проходит по схеме: *образование гидроксида из нанодисперсного металла → дегидратирование с образованием высокодисперсного оксида → реакция с образованием кордиерита*. Оптимальное содержание добавки при температуре около 1200°C и выдержке 2 часа позволяет увеличить выход синтезируемой фазы на 20-25 %.
9. Предложенный метод контроля равномерности смешивания сухих оксидно-металлических шихт с применением компьютерной обработки сканированного изображения прессовок является достаточно экспрессным и достоверно отражает распределение металлического компонента в объеме шихты.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. **Неввонен О.В.** Использование нанодисперсного алюминия в синтезе алюмомагнезиальной шпинели / **О.В. Неввонен**, Н.Ю. Безрукова // Проблемы геологии и освоения недр: труды VIII международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова/ ТПУ. – Томск, 2004. – С. 874-875.
2. **Неввонен О.В.** Синтез кордиерита с использованием добавок нанодисперсного алюминия при пластическом формовании / **О.В. Неввонен**, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 1. – С.29-33.
3. **Неввонен О.В.** Активирование синтеза сложных оксидов за счет введения добавок нанодисперсного алюминия / **О.В. Неввонен**, Н.Ю. Безрукова, Т.А. Хабас //Современные техника и технологии : труды десятой юбилейной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / ТПУ. – Томск , 2004. – Т. 2. – С. 67-68.
4. **Неввонен О.В.** Активирование синтеза кордиерита добавками нанодисперсного алюминия при пластичном формовании / **О.В. Неввонен**, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы III Всероссийской научно-практической конференции / ТПУ. – Томск, 2004. – С. 32-33.
5. Хабас Т.А. Синтез керамических материалов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с применением добавок сожженных смесей / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, Н.Ю. Безрукова // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы III Всероссийской научно-практической конференции / ТПУ. – Томск, 2004. – С. 50-51.
6. Хабас Т.А. Синтез муллита в присутствии нанодисперсного металлического алюминия / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, В.И. Верещагин // Новые огнеупоры. – 2004. - № 4. - С. 54-55.
7. Хабас Т.А. Синтез муллита в присутствии нанодисперсного металлического алюминия / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, В.И. Верещагин // Новые огнеупоры. – № 11. – С. 28-33.
8. Хабас Т.А. Применение наноразмерного металлического алюминия в синтезе керамических материалов муллито-кордиеритового состава / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, А.П. Ильин //Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004 : труды IV семинара СО РАН-УрОРАН / УрОРАН. – Екатеринбург, 2004. – С. 425.
9. Хабас Т.А. Применение наноразмерного металлического алюминия в синтезе тугоплавких керамических материалов / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, А.П. Ильин // Новые перспективные материалы и технологии их получения – 2004: сборник научных трудов международной конференции / Волгоград. гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2004 – Т. 1. – С. 147-149.
10. Захарова Е.С. Синтез шпинели в присутствии добавок ультрадисперсного алюминия / Е.С. Захарова, **О.В. Неввонен** // Проблемы геологии и освоения недр : труды VII международного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова / ТПУ. – Томск, 2003. – С. 797-798.
11. **Неввонен О.В.** Способ получения материалов на основе оксида алюминия в режиме горения / **О.В. Неввонен**, Н.Ю. Безрукова // Проблемы геологии и освоения недр : труды VII международного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова / ТПУ. – Томск, 2003. – С. 812-813.
12. Хабас Т.А. Синтез сложных соединений в бинарных и тройных оксидных системах с добавками нанодисперсного алюминия / Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, **О.В. Неввонен** // Новые огнеупоры. – 2003. – № 6. – С.35-38.
13. Хабас Т.А. Процессы синтеза и спекания оксидных материалов с участием металла – активатора / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен** // Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов : сборник научных трудов уральской научно-практической конференции / ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2003 – Т.1. – С.142-146.

14. Хабас Т.А. Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен** // Керамические материалы: производство и применение : материалы всероссийской научно-технической конференции. – Москва, 2003. – С. 58-60.
15. Хабас Т.А. Активирование синтеза алюмомагнезимальной шпинели добавками нанодисперсного алюминия / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, Е.С. Захарова // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее : труды международной научно-практической конференции. – Москва, 2003. – Т. 2. – С. 277-281.
16. **Неввонен О.В.** Сверхтонкие металлические порошки в технологии керамических материалов / **О.В. Неввонен**, Т.А. Хабас // Современная техника и технологии СТТ 2002 : труды VII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / ТПУ. – Томск, 2002. – Т.2. – С. 139.
17. Костяная Е.А. Влияние некоторых факторов на синтез кордиеритовой керамики / Е.А. Костяная, **О.В. Неввонен** // Проблемы геологии и освоения недр : труды VI международного научного симпозиума им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр / ТПУ. – Томск, 2002. – С.534-535.
18. **Неввонен О.В.** Активирование процесса минералообразования добавками ультрадисперсного порошка алюминия / **О.В. Неввонен**, Т.А. Хабас // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы II всероссийской научной конференции / ТПУ. – Томск, 2002. – Т.1. – С. 111-112.
19. Пат. 2267117 Российская Федерация, МКИ G 01 N 21/85. Способ определения времени смешивания сыпучих материалов / Т.А. Хабас, **О.В. Неввонен**, В.И. Верещагин (Россия). - № 2004118760/28 ; заявл. 21.06.2004 ; опубл. 27.12.2005. Бюл. № 36. – 6 с.
20. Заявка №2004130266/15(032623). Состав керамического фильтра (для пористой проницаемой керамики) / Т.А. Хабас, А.Г. Мельников, **О.В. Неввонен**, А.П. Ильин (Россия). – Приор. от 12.10.2004.