

Керамика на основе Al_2O_3

Химическое соединение с ионно-ковалентным типом связи кристаллической решетки. Имеет α -, β - и γ -модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β -модификация – соединение оксида алюминия со щелочными и щелочно-земельными оксидами.

В природе встречается только α - Al_2O_3 в виде минералов корунда, рубина, сапфира, который кристаллизуется в тригональной сингонии.

Кубический γ - и гексагональный β - Al_2O_3 являются нестабильными модификациями, которые при нагреве свыше 1500°C переходят в α - Al_2O_3 .

Корундовой технической керамикой называется керамика, содержащая более 95% α - Al_2O_3 . В литературе встречаются частные названия корундовой керамики: алюминооксид, корундиз, синоксоль, миналунд, М-7, 22ХС, микролит, сапфирит, поликор и др.

Исходные материалы

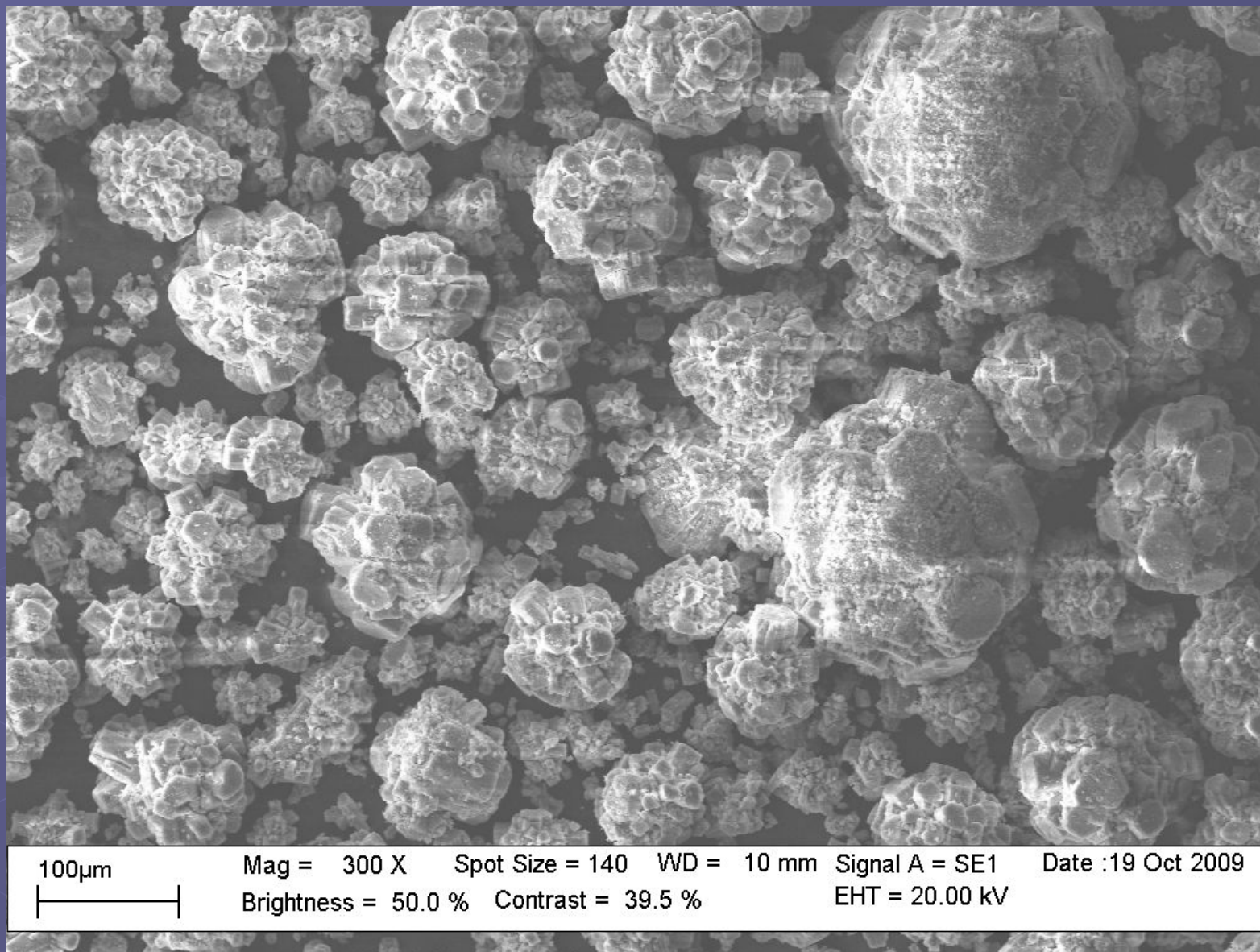
1. Глинозем. Его получают путем разложения минерала боксита, представляющего собой смесь гидроксидов алюминия раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор.



Гидроксид алюминия прокалывают при температуре 1150–1200°C. В результате образуется порошок технического глинозема. Полученные порошки представляют собой шарообразные (сферолитные) агломераты кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером менее 0,1 мкм. Средний размер сферолитов составляет 40–70 мкм.

2. Электроплавленный корунд. Белый электрокорунд (корракс, алунд) получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в белом электрокорунде составляет 98% и более.

Внешний вид агрегатов глинозема



Для получения ультрадисперсных порошков Al_2O_3 , которые используются в технологии конструкционной и инструментальной керамики, широкое распространение получили способы совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и плазмохимического синтеза (ПХС).

Сущность метода СОГ заключается в растворении солей алюминия, например $AlCl_3$ в растворе аммиака и последующем выпадении образующихся гидратов в осадок. Процесс ведут при низких температурах и больших сроках выдержки. Полученные гидроксиды сушат и прокаливают, в результате образуется порошок Al_2O_3 с размером частиц 10–100 нм.

В технологии ПХС водный раствор $Al(NO_3)_3$ подается в сопло плазмотрона. В каплях раствора возникают чрезвычайно высокие температурные градиенты, происходит очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации Al_2O_3 . Частицы порошка имеют сферическую форму и размер 0,1–1 мкм.

Порошки Al_2O_3 перед формованием подвергают прокаливанию при температуре $1500^\circ C$ с целью обезвоживания и перевода в устойчивую и более плотную α -модификацию.

Затем глинозем и электрокорунд измельчают до частиц размером 1–2 мкм в шаровых, вибрационных мельницах.

Формование корундовых изделий производят путем литья из водных суспензий, литья под давлением, одноосного статического прессования, гидростатического прессования, горячего прессования.

Глиноземистые шликеры разжижаются как в кислой, так и в щелочной среде, причем имеются определенные интервалы значения pH, которым соответствует наибольшее разжижение. Перед литьем приготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 15–20 мм рт.ст. Изделия отливают в гипсовых формах. Отлитые изделия сушат при комнатной температуре. Литье используется для формования тонкостенных корундовых изделий сложной формы, не испытывающих в процессе эксплуатации значительных механических воздействий.

Одноосное статическое прессование

Для формования изделий из Al_2O_3 простой формы, например, втулок, режущих вставок, форсунок используется одноосное статическое прессование в металлических пресс-формах. В этом случае в порошок добавляется пластификатор, чаще всего каучук, в количестве 1–2% мас.

Метод гидростатического прессования позволяет получать крупногабаритные керамические заготовки сложной формы. Равномерное распределение плотности в прессовке благоприятно сказывается на равномерности усадки при спекании.

Наиболее прочные изделия из Al_2O_3 получают методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из VN и горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах. При этом одновременно происходит уплотнение порошка в изделие и спекание. Давление прессования составляет 20–40 МПа, температура спекания 1200–1300°C. Методы ГП и ГИП являются технологически сложными и энергоемкими.

Спекание корундовой керамики

Спекание корундовой керамики в большинстве случаев является твердофазным. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок. Максимальный размер частиц порошка Al_2O_3 не должен превышать 3–5 мкм. Температура спекания находится в пределах 1700–1850°C. Ультра- и нанодисперсные порошки Al_2O_3 вследствие высокой поверхностной энергии и дефектности могут спекаться до высокой плотности (0,95) при температуре 1600°C.

Во многих случаях в корундовую шихту вводятся различные добавки. Добавка TiO_2 снижает температуру спекания корунда до 1500–1550°C. При этом образуется твердый раствор TiO_2 в Al_2O_3 , что вызывает искажение кристаллической решетки корунда, активное спекание и рекристаллизацию. Добавка 0,5–1% MgO сдерживает рекристаллизацию: размер кристаллов спеченной керамики не превышает 2–10 мкм. Мелкозернистая структура корунда с добавкой MgO улучшает механические свойства корунда. Снижение температуры спекания корунда при введении MgO не

Свойства корундовой керамики

Плотность, г/см³	3,96
Температура плавления, °С	2050
Коэффициент теплопроводности, Вт/мград	30,14 (100°С) 12,4 (400°С) 6,4 (1000°С)
Удельное электросопротивление, Омм	$3 \cdot 10^{12}$ (100°С) $9 \cdot 10^{-2}$ (1300°С)
ЛКТР, $\alpha 10^6$ град⁻¹	8 (20-1400°С)
Модуль упругости, ГПа	374 (20°С) 315 (1000°С) 147 (1500°С)
Предел прочности при изгибе, МПа	до 650 (20°С) 50 (1500°С)
Микротвердость, ГПа	до 26 (20°С)

Сферы применения

Традиционные сферы ее применения корундовой керамики: огнеупорная, химическая промышленность, электро- и радиотехника.

С появлением новых технологий получения исходных порошков, формования и спекания изделий область применения корундовой керамики существенно расширилась. В настоящее время высокопрочные керамики на основе Al_2O_3 используются для изготовления изделий конструкционного назначения, применяемых в машиностроении, авиационной и космической технике.

Корунд является основным материалом в технологии минералокерамики, которая используется для чистовой обработки чугунов и некоторых сталей. Основой минералокерамики является Al_2O_3 или его смесь с карбидами, нитридами и др.

Физико-механические свойства инструментальной керамики на основе Al_2O_3

Марка керамики	Предел прочности при изгибе, МПа	Теплостойкость, °С
ЦМ-332(микролит)	475	1400
В-3	650	1100
ВОК-60	675	1100
ОНТ-20(кортинит)	700	1200