

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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляют собой чистый оксид алюминия, а β -модификация – соединение оксида алюминия со щелочными и щелочно-земельными оксидами.

В природе встречается только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде минералов корунда, рубина, сапфира, который кристаллизуется в тригональной сингонии.

Кубический γ - и гексагональный $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются нестабильными модификациями, которые при нагреве выше 1500°C переходят в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Корундовой технической керамикой называется керамика, содержащая более 95% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературе встречаются частные названия корундовой керамики: алюминооксид, корундиз, синоксоль, миналунд, М-7, 22ХС, микролит, сапфирит, поликор и др.

Исходные материалы

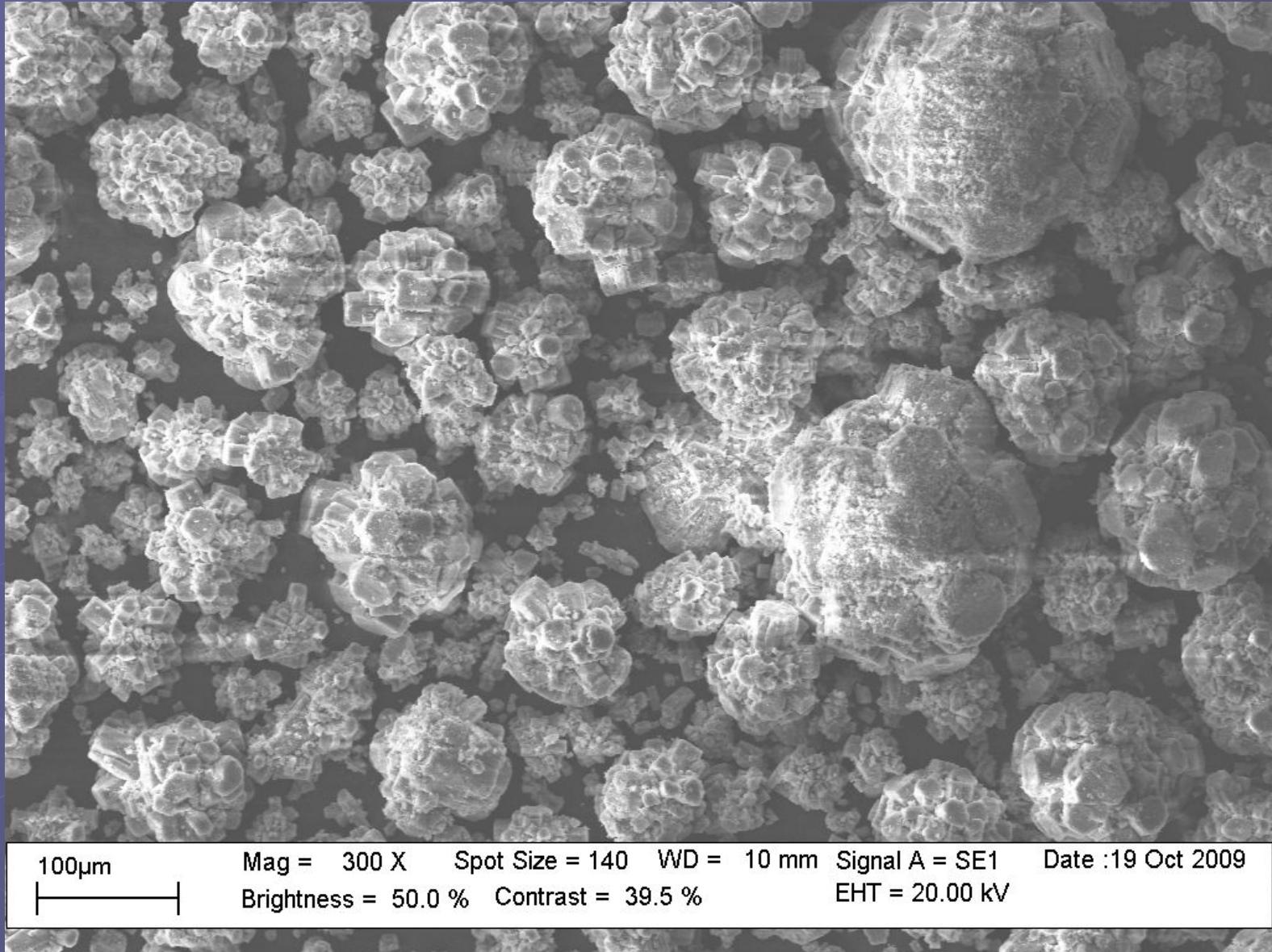
1. Глинозем. Его получают путем разложения минерала боксита, представляющего собой смесь гидроксидов алюминия раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор.



Гидроксид алюминия прокаливают 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. Электроплавленый корунд. Белый электрокорунд (корракс, алуунд) 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 10–100нм.

В технологии ПХС водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 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 0,1–1мкм.

Порошки Al_2O_3 перед формованием подвергают прокаливанию при температуре 1500°С с целью обезвоживания и перевода в устойчивую и более плотную а-модификацию.

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

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

Глиноземистые шлиkerы разжижаются как в кислой, так и в щелочной среде, причем имеются определенные интервалы значения pH, которым соответствует наибольшее разжижение. Перед литьем приготовленный шлиker вакуумируют при остаточном давлении 15–20мм 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 получаются методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из BN 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 °С. 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 , следствие 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, °C	2050
Коэффициент теплопроводности, Вт/мград	30,14 (100°C) 12,4 (400°C) 6,4 (1000°C)
Удельное электросопротивление, Омм	$3 \cdot 10^{12}$(100°C) $9 \cdot 10^{-2}$ (1300°C)
ЛКТР, $\alpha 10^6$ град⁻¹	8 (20-1400°C)
Модуль упругости, ГПа	374 (20°C) 315 (1000°C) 147 (1500°C)
Предел прочности при изгибе, МПа	до 650 (20°C) 50 (1500°C)
Микротвердость, ГПа	до 26 (20°C)

Сфера 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