УДК 666.762.11.539.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ КОРУНДОВЫХ ПОРОШКОВ

Матренин Сергей Вениаминович[1],
vm-s@mail.ru

Ильин Александр Петрович[1],
ilyin@tpu.ru

Кулявцева Светлана Владимировна[2],
kazanzeva-latyan@mail.ru

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

[2] ФНПЦ «Алтай»,
Россия, 658322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.

Актуальность работы обусловлена необходимостью глубокой переработки минерального сырья и совершенствования технологии получения алюмооксидной керамики.

Цель исследования: *разработка методов активирования спекания керамики на основе Al_2O_3 путем механической обработки порошков в планетарной мельнице, добавления в шихту нанопорошков Al, Al_2O_3 и субмикронного порошка TiO_2, применения метода искрового плазменного спекания.*

Методы исследования: *ситовый анализ крупнодисперсных порошков с использованием анализатора А20, рентгенофазовый анализ исследуемых образцов, гидростатическое взвешивание для определения кажущейся плотности спеченных образцов, измерение микротвердости спеченных образцов с использованием микротвердомера ПМТ-3, измерение твердости HRA с помощью твердомера Роквелла.*

Результаты. *Добавка нанопорошка Al_2O_3 в порошок корунда марки ГК-5 способствовала повышению плотности и микротвердости спеченной керамики. Такое активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которое связано с добавлением нанопорошка Al_2O_3. Механизм активирования спекания обусловлен повышенной структурной активностью и энергией поверхности нанопорошка Al_2O_3, которые определяются дефектностью кристаллического строения и малыми размерами частиц. Наиболее существенный прирост плотности наблюдался у керамики, содержащей 5...20 мас. % добавки нанопорошка Al_2O_3. Экспериментально подтверждено дополнительное активирование спекания нанопорошка Al_2O_3 при добавлении нанопорошка алюминия: наблюдалось снижение его пористости. Активирование спекания добавлением нанопорошка Al объясняется окислением алюминия и фазовыми переходами (эффект Хедвалла). Наибольшим активирующим эффектом обладала добавка нанопорошка TiO_2 в порошок Al_2O_3: плотность спеченной керамики, содержащей 1,5 мас. % TiO_2, достигала 3,48 г/см^3.*

Ключевые слова:
Активирование, нанопорошки, прочная керамика, искровое плазменное спекание, механическое активирование, керамика, низкотемпературное спекание.

Введение

На территории Российской Федерации имеются месторождения корунда и минералов, содержащих Al_2O_3 [1]. Получение керамики и изделий из нее требует активирования спекания корунда. Это дает возможность понизить температуру спекания (1700 °С), что упрощает технологию и экономит ресурсы [2]. Прочная керамика на основе Al_2O_3 является весьма перспективным конструкционным и функциональным материалом. Наиболее распространенными методами получения прочной корундовой керамики являются методы порошковой технологии, т. е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к керамике. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров консолидирования керамики. Такими параметрами являются: давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. Компактирование керамических порошков можно проводить холодным статическим прессованием с одно- или двухсторонним приложением давления; горячим прессованием; холодным или горячим изостатическим прессованием в гидро- или газостатах; горячей экструзией; шликерным литьем; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием. Тем не менее, широкому практическому распространению прочной корундовой керамики препятствуют сложность и низкая производительность технологий горячего прессования [2, 3], позволяющих получать материалы с максимально высокими прочностными характеристиками [4]. Относительно простая технология одноосного прессования с последующим свободным спеканием, как правило, не позволяет получать керамику с высоким уровнем механических свойств [5]. Поэтому проблема активирования процессов спекания корундовой керамики имеет важное практическое значение [6].

Основы теории активированного спекания были заложены авторами [7]. В первую очередь по-

дразумевается, что спекаемые порошки приведены в особое, так называемое «активное» состояние. Такое состояние может быть связано или с предысторией формирования частиц порошка в процессе его получения (высокая площадь удельной поверхности, дефектность кристаллического строения и структуры), или с теми активирующими изменениями, которые произошли в процессе прессования (деформация и разрушение частиц, образование напряженного состояния, метастабильных химических соединений в зоне контактов), или, наконец, с явлениями активирования, происходящими в самом процессе спекания (химические реакции, действие магнитных, электрических, звуковых полей, облучений). Вместе с тем активирование всегда связано с повышенной неравновесностью системы, подвергающейся спеканию, следовательно, с повышением запасенной энергии, сокращение которого и обуславливает экспериментально наблюдаемую интенсификацию процесса в целом.

Целью данной работы являлась методов активирования спекания керамики на основе Al_2O_3 путем механической обработки порошков в планетарной мельнице, добавления в шихту нанопорошков (НП) Al, Al_2O_3 и субмикронного порошка TiO_2 и применения технологии искрового плазменного спекания (ИПС).

Материалы и методы исследования

Использовали промышленные оксидные порошки Al_2O_3, Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3, полученные в условиях плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4–25–90. Химический состав порошков приведен в табл. 1.

Таблица 1. *Химический состав исходных оксидных плазмохимических порошков*

Table 1. *Chemical content of initial oxide plasma-chemical powders*

Al_2O_3	ZrO_2	Y_2O_3
мол./mol./%		
100	–	–
80	19	1

Наиболее простой способ плазмохимического синтеза (ПХС) оксидных НП заключается в подаче водных растворов нитратов металлов (Al, Zr, Y) в сопло плазмотрона, генерирующего плазму воздуха. В каплях раствора возникали чрезвычайно высокие температурные градиенты. Происходил очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации требуемого оксида или смеси оксидов на поверхности капли с одновременным испарением воды через кристаллизующуюся сферическую корку. Поэтому оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер (частично шаров, если капля очень маленькая), состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы [8]. Размер сфер зависит от давления подачи раствора через форсунку в плазму и от температуры и варьируется в пределах 100...1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу, составляет 50...100 нм. Следует отметить высокую гомогенность твердых растворов ZrO_2, а также почти 100%-ю аморфизацию плазмохимических порошков Al_2O_3 [9]. Существенным недостатком оксидных нанопорошков, получаемых в условиях указанного способа, является характерная сферическая форма частиц, которая обусловливает их крайне низкие технологические свойства.

Кроме плазмохимических нанопорошков в работе использовали порошок оксида алюминия марки ЧДА ТУ 6–09–426–75, порошок технического глинозема марки ГК-5 ГОСТ 30559–98 и электрокорунд марки 25А, состав которого приведен в табл. 2.

Таблица 2. *Химический состав белого электрокорунда*

Table 2. *Chemical content of a white electrocorundum*

Марка Trademark	мас./wt./%			
	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3
25А	99,1	0,1	0,26	0,06

Белый электрокорунд широко используется в технологии корундовой керамики, температура его обжига должна быть не ниже 1800 °С [10, 11]. С целью ее снижения в порошок белого электрокорунда добавляли субмикронный порошок TiO_2 с размером частиц 0,5...2 мкм в количестве 1,5 мас. %.

В качестве активирующей добавки использовали также электровзрывной НП Al, полученный с использованием полупромышленной установки ЭВП в Томском политехническом университете. Среднеповерхностный диаметр частиц указанного НП ($d_{ср}=6/\rho S_{уд}$, где ρ – плотность, г/см^3; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности порошка, м^2/г, определенная с помощью газовой адсорбции БЭТ) не превышал 140 нм. Способ получения электровзрывных НП, их физико-химические и технологические свойства описаны в [11].

Ситовый анализ крупнодисперсных порошков марок чда и ГК-5 проводили с помощью анализатора А 20 в соответствии с ГОСТ 18318–94. Брали навески порошков массой 50 г, частота вибратора составляла 70 Гц, время рассева – 10 мин. После просева фракции взвешивали и вычисляли содержание каждой фракции.

Насыпную плотность, плотность после утряски, текучесть всех исследованных порошков определяли в соответствии с ГОСТ 19440–94, ГОСТ 25279–93, ГОСТ 20899–75.

Оксидные порошки обжигали в атмосфере воздуха в высокотемпературной печи сопротивления при 1450 °С в течение одного часа для перевода γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3.

Для улучшения технологических характеристик и повышения активности [12] обожженные порошки обрабатывали в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» в течение 20 минут при частоте вращения размоль-

ных сосудов 30 Гц. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходила значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициирования твердофазных химических реакций [13–15]. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходил постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины.

С целью установления активирующего влияния механической обработки на процесс консолидирования белый электрокорунд обрабатывали при различных режимах: частота вращения барабанов f – 20 и 30 Гц, время обработки τ – 10, 20, 30 и 40 минут при каждой частоте.

Обработанные порошковые шихты просеивали через сито № 0045 в течение 10 минут на вибростенде С. 1 для получения фракции <45 мкм и пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После гранулирования и сушки пластифицированные порошки формовали с помощью одноосного прессования в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 400 МПа. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром 10±0,01 мм и высотой 5±0,01 мм.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1600 °С и 1 ч, охлаждение с печью. Обработанный непластифицированный плазмохимический НП Al_2O_3 консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S «Sumitomo». Режим спекания указан в табл. 3.

Таблица 3. *Режимы искрового плазменного спекания*

Table 3. *Modes of spark plasma sintering*

Состав порошка Powder composition	Давление прессования, МПа Pressure, MPa	Время изотермической выдержки, мин Time of isothermal holding, min	Температура спекания, °С Sintering temperature, °С
НП Al_2O_3	40	5	1400

Искровое плазменное спекание считается перспективным эффективным методом консолидации порошковых материалов [16–19]. По сравнению с традиционными методами консолидирования порошковых материалов, такими как печное спекание и горячее прессование (ГП), метод ИПС позволяет получать высокоплотные спеченные материалы при меньшей температуре за короткий промежуток времени изотермической выдержки. Основным отличием ИПС от ГП является способ нагрева порошкового материала, осуществляемый периодическим импульсным электрическим током с энергией порядка 100 кДж, периодом 3...300 мс и частотой 50 Гц, который пропускается непосредственно через графитовую пресс-форму и размещенный в ней порошок. В этом случае на границе контакта частиц материала возникает искровой плазменный разряд, который способствует переносу вещества в искровой плазме и образованию физических межчастичных контактов, дальнейшему увеличению их площади и пластическому течению материала под воздействием внешнего давления [20].

Спеченные в условиях ИПС образцы представляли собой цилиндры диаметром 15,0±0,1 мм и высотой 2,0±0,2 мм.

Плотность спеченных образцов ρ определяли гидростатическим взвешиванием в 96%-м этиловом спирте ($\rho_{сп}$=0,807 г/см^3 при 20 °С) с погрешностью ±0,001 г. Рассчитывали также относительную плотность образцов θ в соответствии с выражением:

$$\theta = \frac{\rho}{\rho_т} \cdot 100\ \%,$$

где $\rho_т$ – теоретическая плотность керамики.

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет-М». Микротвердость определяли по ГОСТ 9450–76 с помощью прибора ПМТ-3, нагрузка составляла 1000 мН (100 г), твердость HRA – по ГОСТ 9013–59 с помощью стационарного твердомера Роквелла.

Результаты и их обсуждение

Исследование технологических характеристик порошков по указанным выше методикам показало практически полное отсутствие текучести и очень низкую насыпную плотность оксидных НП. Крупнодисперсные порошки Al_2O_3 обладали удовлетворительным уровнем технологических характеристик. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4. *Технологические характеристики исходных порошков*

Table 4. *Operational characteristics of initial powders*

Состав порошков Powder composition	Насыпная плотность, г/см^3 Bulk density, g/cm^3	Плотность после утряски, г/см^3 Density after tumbling, g/cm^3	Текучесть, г/с Fluidity, g/s
НП (NP) Al_2O_3	0,07	0,06	–
НП (NP) 80 % Al_2O_3–19 % ZrO_2–1 % Y_2O_3	0,14	0,14	–
Al_2O_3 (чда, chda)	1,47	1,65	0,4
Al_2O_3 (ГК-5, GK-5)	1,50	1,66	0,4

Насыпная плотность электровзрывного НП Al равна 0,2 г/см³, текучесть отсутствовала.

Таким образом, исследование свойств плазмохимических НП Al_2O_3 позволило сделать вывод о невозможности практического их использования в исходном состоянии в качестве готового технологического сырья.

В табл. 5 представлены результаты ситового анализа исходных крупнодисперсных оксидных порошков. Видно, что порошки имели сходное фракционное распределение частиц.

Таблица 5. *Гранулометрический состав крупнодисперсных порошков Al_2O_3*

Table 5. *Granulometric composition of the large dispersed Al_2O_3*

Фракция частиц Fraction of particles	Содержание фракции X, мас. % Content of fraction X, wt. %	
	Al_2O_3 (чда) Al_2O_3 (chda)	Al_2O_3 (ГК-5) Al_2O_3 (GK-5)
+025	0	0
−025+020	1,0	3,3
−020+016	6,1	4,2
−016+0125	9,6	10,1
−0125+008	15,3	13,8
−008+0063	24,0	23,8
−0063+0045	23,9	24,6
−0045	20,1	19,8

Рентгенофазовый анализ показал, что Al_2O_3 в исходных НП (табл. 1) находится в аморфизированном состоянии, диоксид циркония представлен высокотемпературной тетрагональной фазой, моноклинная модификация практически отсутствовала. Основной фазой Al_2O_3 в порошках марок чда и ГК-5 и белом электрокорунде являлась высокотемпературная α-модификация – корунд. Ее содержание в данных порошках составляло не менее 85 %.

Для улучшения технологических характеристик плазмохимические и крупнодисперсные порошки на основе Al_2O_3 обрабатывали в планетарной мельнице в течение 20 минут при частоте вращения размольных сосудов 30 Гц. Такой режим обработки оксидных порошков является оптимальным [21]. Данные приведены в табл. 6.

Таблица 6. *Технологические характеристики обработанных порошков*

Table 6. *Operational characteristics of processed powders*

Состав порошков Powder composition	Насыпная плотность, г/см³ Bulk density, g/cm³	Плотность после утряски, г/см³ Density after tumbling, g/cm³	Текучесть, г/с Fluidity, g/s
НП (NP) Al_2O_3	0,82	1,23	0,2
НП (NP) 80 % Al_2O_3–19 % ZrO_2–1 % Y_2O_3	0,95	1,26	0,2
Al_2O_3 (чда, chda)	1,22	1,47	0,4
Al_2O_3 (ГК-5, GK-5)	1,36	1,49	0,4

В процессе обработки полые сферические частицы плазмохимических порошков разрушались и объединялись в жесткие агломераты. Обработка крупнодисперсных порошков Al_2O_3 значительно увеличивала содержание мелкодисперсных фракций (–0063) – до 60 %.

Установлен наиболее эффективный режим обработки порошка белого электрокорунда в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL»: частота вращения размольных барабанов f – 30 Гц, время обработки τ – 40 мин. В процессе обработки по данному режиму практически полностью разрушаются крупнодисперсные частицы (+010), снижается содержание среднедисперсной (–010+008) и существенно возрастал выход мелкодисперсных фракций (–0063) – свыше 75 % (табл. 7). Насыпная плотность обработанного порошка электрокорунда составила 1,23 г/см³.

Таблица 7. *Гранулометрический состав порошка белого электрокорунда (частота вращения размольных барабанов f составила 30 Гц)*

Table 7. *Granulometric composition of white electrocorundum powder (rotation frequency of grinding balls was 30 Hz)*

Фракция частиц Fraction of particles	Время обработки, мин/Processing time, min			
	10	20	30	40
	Содержание фракции X, мас. % Content of fraction X, wt. %			
+020	0,5	0,1	0	0
−020+014	4,4	2,5	2,1	0
−014+010	2,2	2,1	2,0	1,4
−010+008	18,5	14,4	9,7	10,1
−008+0063	8,8	13,3	12,6	13,3
−0063+0045	53,7	51,4	48,8	47,7
−0045	11,8	16,2	24,8	27,5

В табл. 5 не указаны данные по гранулометрическому составу белого электрокорунда, не подвергавшегося обработке в планетарной шаровой мельнице, поскольку электрокорунд в состоянии поставки представлял собой сыпучий материал с крупностью зерен до 5 мм (грубодисперсный песок).

На рис. 1 показаны диаграммы прессования обработанных в планетарной мельнице и пластифицированных порошков, не содержащих активирующих добавок. Данные исследования проводились с целью определения оптимального давления прессования. Видно, что прессование при давлениях свыше 400 МПа не приводит приросту плотности прессовок. Прессование порошков марок ГК-5, чда и порошка электрокорунда при давлении 800 МПа приводило к появлению поперечных расслойных трещин в прессовках, несмотря на то, что в данных порошках также содержался пластификатор (КМЦ). Таким образом, интервал оптимальных давлений прессования исследуемых порошков составляет 300...400 МПа.

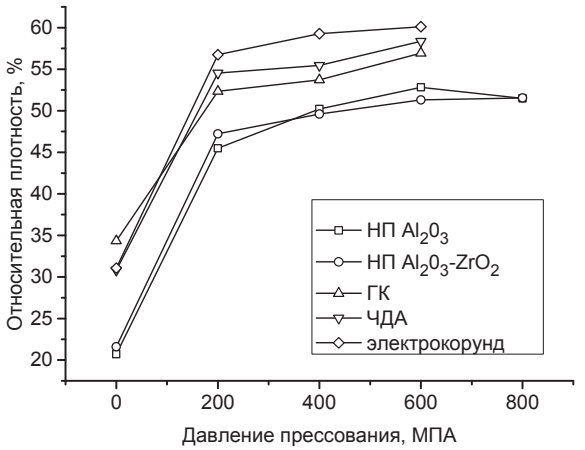


Рис. 1. *Диаграммы прессования обработанных оксидных порошков (частота вращения размольных барабанов f – 30 Гц, время обработки ? – 40 мин)*

Fig. 1. *Diagrams of pressing the processed oxide powders (rotation frequency of grinding balls was 30 Hz, treatment time was 40 min)*

В последующих экспериментах порошок Al_2O_3 марки чда был исключен, поскольку свойства корундовой керамики, спеченной из данного порошка, подробно исследованы ранее авторами в работе [22].

Обработанные порошки составов 1, 2 и 4 (табл. 6) и порошок белого электрокорунда рассеивали с целью получения фракции –0063, смешивали с активирующими добавками в планетарной мельнице при частоте вращения размольных барабанов *f* – 30 Гц в течение 40 мин. Смеси пластифицировали в соответствии с описанной выше методикой. Составы полученных порошковых смесей представлены в табл. 8.

Таблица 8. *Составы порошковых смесей*

Table 8. *Contents of a powder mixes*

Состав, мас. %/Composition, wt. %					
НП (NP) Al_2O_3	НП (NP) 80 % Al_2O_3–19 % ZrO_2–1 % Y_2O_3	ГК-5 GK-5	25А	НП (NP) Al	TiO_2
100	0	0	0	0	0
95	0	0	0	5	0
98,5	0	0	0	0	1,5
0	100	0	0	0	0
0	95	0	0	5	0
0	0	100	0	0	0
5	0	95	0	0	0
10	0	90	0	0	0
20	0	80	0	0	0
0	0	95	0	5	0
0	0	98,5	0	0	1,5
0	0	0	100	0	0
10	0	0	90	0	0
0	0	0	95	5	0
0	0	0	98,5	0	1,5

Из подготовленных смесей получали прессовки, которые спекали по описанным выше режимам.

На рис. 2 приведены зависимости плотности и микротвердости керамики, спеченной из порошка Al_2O_3 марки ГК-5, от содержания вводимых добавок НП Al_2O_3.

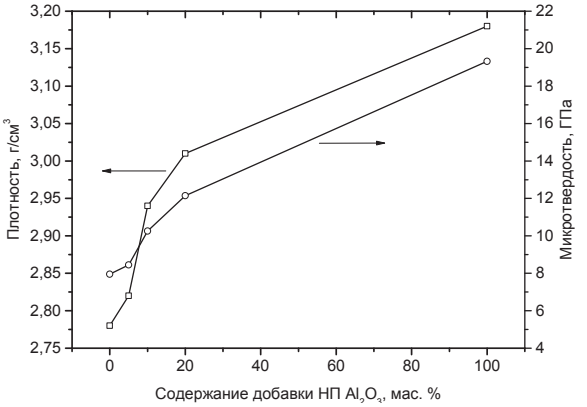


Рис. 2. *Зависимости плотности и микротвердости корундовой керамики, спеченной из крупнодисперсного порошка Al_2O_3 марки ГК-5, от содержания добавки НП Al_2O_3*

Fig. 2. *Dependences a density and microhardness of corundum ceramic sintered from coarse-grained GK-5 Al_2O_3 powder on the structure of Al_2O_3 nanopowder additive*

Добавка НП Al_2O_3 в порошок Al_2O_3 марки ГК-5 приводила к повышению плотности и микротвердости спеченной керамики. Такое активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которое вызвано добавлением НП Al_2O_3. Механизм активирования спекания обусловлен повышенной структурной и поверхностной активностью НП Al_2O_3, которая определяется дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц. Наиболее существенный прирост плотности наблюдался для керамики, содержащей добавку НП Al_2O_3 в количестве 5…20 мас. %.

В работе были проведены эксперименты по исследованию влияния добавки НП Al на структуру и физико-механические свойства керамики, спеченной из НП Al_2O_3. В работе [23] показано активирующее действие добавок металлических НП при спекании оксидных керамик. Практический интерес представляет вопрос о дополнительном вкладе в активирование спекания НП Al_2O_3, обусловленном добавлением НП Al. При добавлении в НП Al_2O_3 нанодисперсного алюминия наблюдалось снижение плотности спеченной керамики. Это, в свою очередь, приводило к снижению твердости образцов (рис. 3). Такие зависимости объяснены повышением пористости спекаемой керамики вследствие окисления добавки НП Al до α-Al_2O_3 в процессе спекания. Окисление сопровождалось значительным уменьшением удельного объема введенной добавки, вызванным существенным различием плотности Al (2,7 г/см^3) и α-Al_2O_3 (3,96 г/см^3), что наблюдалось в ряде экспериментов.

Плотность корундовой керамики, полученной консолидированием обработанного непластифици-

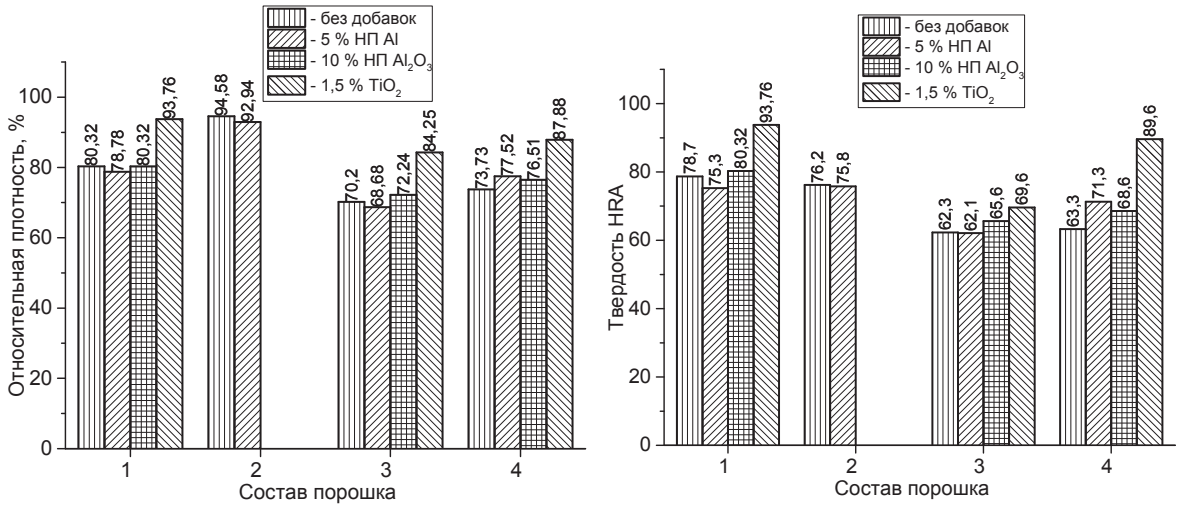


Рис. 3. *Зависимость относительной плотности и твердости керамики от содержания и химического состава добавок: 1–4 – керамика, спеченная из НП Al_2O_3, НП 80 % Al_2O_3 – 19 % ZrO_2 – 1 % Y_2O_3, ГК-5 и 25А, соответственно (для состава 1 – первый и третий столбцы эквивалентны, в состав 2 НП Al_2O_3 и порошок TiO_2 не добавляли)*

Fig. 3. *Dependence of relative density and hardness of ceramic on content and chemical composition of additives: 1–4 is the ceramic sintered of Al_2O_3 NP, 80 %, ZrO_2 – 19 %, Y_2O_3 – 1 % NP; GK-5 and 25A, accordingly (for content 1 the first and the third columns are equivalent, Al_2O_3 NP and TiO_2 powder were not added into content 2)*

рованного плазмохимического НП Al_2O_3 в условиях ИПС, составила 3,63 г/см³ (92 % от теоретической плотности α-Al_2O_3), твердость – 93 HRA.

Наибольшим активирующим эффектом оказалось введение в порошок Al_2O_3 добавок нанодисперсного порошка TiO_2. Плотность спеченной керамики, содержащей 1,5 % TiO_2, достигала 3,48 г/см³. При спекании корунда с добавкой двуокисда титана образуется твёрдый раствор TiO_2 в α-Al_2O_3. Замещение части ионов Al^{+3} на Ti^{+4} вызывает появление избыточной положительной валентности. В соответствии с требованиями электростатического равновесия для компенсации избыточного положительного заряда должны возникнуть вакансии в катионной составляющей кристаллической решётки, т. е. образуется твёрдый раствор вычитания. Следует так же отметить, что число атомов в элементарной ячейке кристаллической решётки твёрдого раствора TiO_2 в α-Al_2O_3 уменьшается. Это также подтверждает, что TiO_2 в корунде образует твёрдый раствор вычитания. Кристаллическая решётка твёрдого раствора вычитания имеет повышенную диффузионную способность и, следовательно, при нагревании активирует спекание корунда.

Активирующее влияние добавки нанопорошка Al в крупнодисперсный порошок α-Al_2O_3 на процесс спекания корундовой керамики не установлено. При добавлении в НП Al_2O_3 нанодисперсного алюминия наблюдалось снижение плотности и твердости спеченной керамики вследствие окисления добавки НП Al до α-Al_2O_3 в процессе спекания. Это приводило к уменьшению удельного объема введенной добавки, обусловленному существенным различием плотности Al и α-Al_2O_3. При этом оказывалось не реализованным основное преимущество добавки нанопорошка как активатора спекания – возможность образовывать большое количество межчастичных контактов при очень небольшом его содержании в спекаемой прессовке.

Установлена эффективность применения метода ИПС для получения плотной корундовой керамики из исследованных порошков.

Наибольшим активирующим эффектом оказалось введение в порошки корунда добавок нанодисперсного порошка TiO_2 (1,5 мас. %). При спекании образуется твёрдый раствор вычитания TiO_2 в α-Al_2O_3, решётка которого имеет повышенную диффузионную способность и активирует процесс спекания.

Заключение

Показано, что добавка нанопорошка Al_2O_3 до 20 мас. % в крупнодисперсные порошки α-Al_2O_3 марок ГК-5 и 25А активировала спекание корундовой керамики: повышались ее плотность и микротвердость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации: проект № 11.1928.2017/4.6 (проектная часть выполнена в Томском политехническом университете в рамках Программы развития ТПУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горная энциклопедия в 5 т. Т. 5 / под ред. А.Е. Козловского. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1994. – 541 с.
2. Increase in strength of porous alumina ceramic by additives of aluminum oxide nanopowder / V.I. Vereshchagin, O.A. Proskurdina, T.A. Khabas et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 29–33.
3. Hunold K. Hot isostatic pressing of high temperature ceramics // Interceram. – 1985. – V. 39. – № 2. – P. 40–43.
4. Прочная и особопрочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров и др. // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 32–34.
5. On the effects of powder morphology on the post-comminution ballistic strength of ceramics / G.J. Appleby, D.C. Wood, A. Hameed et al. // Int. J. of imp. Engineering. – 2017. – V. 100. – P. 46–55.
6. Смирнов А.И. Конструкционная керамика // Итоги науки и техники ВИНИТИ. Сер. Порошковая металлургия. – 1990. – № 4. – С. 64–106.
7. Ускокович Д.П., Самсонов Г.В., Ристич М.М. Активированное спекание. – Белград: Факультет электроники. НИШ и Международный институт науки о спекании, 1974. – 395 с.
8. Матренин С.В. Активированное спекание оксидной керамики из ультрадисперсных порошков: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1995. – 24 с.
9. Свойства нанокомпозитных материалов на основе оксидной керамики, полученных искро-плазменным методом / Э. Алварез, К. Гутиеррез, Р. Торресильяс и др. // Перспективные материалы. – 2014. – № 4 – С. 43–50.
10. Керамика из высокоогнеупорных окислов / под ред. Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
11. Nazarenko O.A., Ilyin A.P., Tkihonov D.V. Electric explosion of conductors: obtaining of metal nanopowder and non-metalic refractory compounds. – Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 274 p.
12. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 306 с.
13. Механический синтез в неорганической химии / под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 55 с.
14. Mechanical Alloying / ed. by P.H. Shingu. – Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992. – 362 p.
15. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao // Materials Science and Engineering. – 2009. – V. 63. – P. 127–287.
16. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets / R.C. O'Brien, R.M. Ambrosi, N.P. Bannister, S.D. Howe, H.V. Atkinson // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 393. – P. 108–113.
17. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) / K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – P. 1855–1863.
18. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering / Jun Adachi, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 423. – P. 7–10.
19. Khabas T.A., Cherepanova A.I., Promakhov V.V. Study of the SHS addition effect on phase composition of cordierite ceramics // Key Engineering Materials. – 2016. –V. 712. – P. 200–204.
20. Матренин С.В., Белокрылова А.О., Овечкин Б.Б. Исследование влияния механической активации оксидных порошков на свойства и структуру спечённой керамики // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 205–208.
21. Кайгородов А.С., Паранин С.Н., Хрустов В.Р. Исследование механических свойств корундовой керамики, полученной из композиционного порошка Al_2O_3/Al // Перспективные материалы. – 2014. – № 2. – С. 41–47.
22. Особенности формирования нано-и микроструктур монолитных образцов Al_2O_3 при обжиге без приложения и с наложением электромагнитного поля / А.П. Клишин, С.В. Руднев, В.И. Верещагин, О.С. Андриенко // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6/2. – С. 106–110.
23. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zakharova M.A. Structural and Energy State of Electroexplosive Aluminum Nanopowder // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 712. – P. 261–266.

Поступила 22.10.2017 г.

Информация об авторах

Матренин С.В., кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения в машиностроении Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ильин А.П., доктор физико-математических наук, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кулявцева С.В., аспирант ФНПЦ «Алтай».

UDK 666.762.11.539.4

LOW TEMPERATURE SINTERING OF CORUNDUM POWDERS

Sergey V. Matrenin[1],
vm-s@mail.ru

Alexander P. Ilyin[1],
ilyin@tpu.ru

Svetlana V. Kulyavtseva[2],
kazanzeva-latyan@mail.ru

[1] National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

[2] FNPC «Altay»,
1, Sotsialisticheskaya street, Biysk, 658322, Russia.

Relevance of the research is caused by the necessity of profound processing of raw mineral and perfection of technology of obtaining alumoxide ceramic.
The main aim *of the research is to develop the activation methods of ceramic sintering based on corundum Al_2O_3 by mechanic treatment of powders in a planetary mill, additions of Al, Al_2O_3 nanopowder and TiO_2 submicrom powder in a mixture, application of spark plasma sintering method.*
The methods: *sieve analysis of a large-scale powder dispersion using the analyzer A20, x-ray phase analysis of the studied samples, hydrostatic weighting for determining a conditional density of the sintered samples, measuring microhardness of the sintered samples using microhardness tester PMT-3, measuring HRA hardness by the Rockwell hardness tester.*
The results. *Addition of Al_2O_3 nanopowder in GK-5 corundum contributed to increase of sintering ceramic density and microhardness. Such activation effect is explained by the increase of interparticle contact area, which is related to Al_2O_3 nanopowder addition. Sintering activation is caused by high structural activity and surface energy of Al_2O_3 nanopowder, which are determined by crystal structure deficiency and particle small size. The most significant rise in density was observed for ceramic, containing 5...20 wt. % of Al_2O_3 nanowpoder. Additional activation of Al_2O_3 nanopowder sintering when adding aluminum nanopowder: its porosity decreased, was proved by the experiment. Sintering activation by adding Al nonopowder is explained by aluminum oxidation and phase transformation (Hedvall effect). TiO_2 nanopowder additive in Al_2O_3 powder had the maximum activation effect: the density of sintering ceramic, containing 1,5 wt. % TiO_2, achieved 3,48 g/cm^3.*

Key words:
Activation, nanopowder, sintering, spark plasma sintering, mechanical activation, solid ceramic, low temperature sintering.

The research was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation: project no. 11.1928.2017/4.6 (project part was carried out at Tomsk Polytechnic University within the TPU development program).

REFERENCES

1. *Gornaya entsiklopediya* [Mountain encyclopedia]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1994. V. 5, 541 p.
2. Vereshchagin V.I., Proskudina O.A., Khabas T.A. Increase in strength of porous alumina ceramic by additives of aluminum oxide nanopowder. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 29–33.
3. Hunold K. Hot isostatic pressing of high temperature ceramics. *Interceram*, 1985, vol. 39, no. 2, pp. 40–43.
4. Lukin E.S., Makarov N.A. Strong and extra strong aluminum oxide and partially stabilized zirconia ceramics. *Glass and Ceramics*, 2003, no. 9, pp. 32–34. In Rus.
5. Appleby G.J., Wood D.C., Hameed A. On the effects of powder morphology on the post-comminu tion ballistic strength of ceramics. *Int. J. of imp. Engineering*, 2017, vol. 100, pp. 46–55.
6. Smirnov A.I. Konstruktsionnaya keramika [Structural ceramics]. *Itogi nauki i tekhniki VINITI. Poroshkovaya metallurgiya*, 1990, no. 4, pp. 64–106.
7. Uskokovich D.P., Samsonov G.V., Ristich M.M. *Aktivirovannoe spekanie* [Activated sintering]. Belgrad, IEE Publ., 1974. 395 p.
8. Matrenin S.V. *Aktivirovannoe spekanie oksidnoy keramiki iz ultradispersnykh poroshkov*. Avtoreferat Kand. nauk [Activated sintering of oxide ceramics from ultrafine powders. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 1995. 24 p.
9. Alvarez E., Gutierrez K., Torresiljas P. Nanocomposite materials on oxide ceramics base sintered by spark-plasma method. *Perspektivnye materialy*, 2014, no. 4, pp 43–50. In Rus.
10. Poluboyarinov D.N., Popilskiy R.Ya. *Keramika iz vysokoogneupornykh okislov* [Refractory oxide ceramics]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 304 p.
11. Nazarenko O.A., Ilyin A.P., Tkihonov D.V. *Electric explosion of conductors: obtaining of metal nanopowder and non-metallic refractory compounds*. Germany, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 274 p.
12. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988. 306 p.
13. Avvakumov E.G. *Mekhanokhimicheskiy sintez v neorganicheskoy khimii* [Mechanochemical synthesis in inorganic chemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 55 p.
14. Shingu P.H. *Mechanical Alloying*. Switzerland, Trans. Tech. Publications, 1992. 362 p.
15. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 63, pp. 127–287.
16. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope mate-

rials within tungsten cermets. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 393, pp. 108–113.
17. Khor K.A., Yu L.G., Chan S.H., Chen X.J. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, no. 23, pp. 1855–1863.
18. Jun Adachi, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, no. 423, pp. 7–10.
19. Khabas T.A., Cherepanova A.I., Promakhov V.V. Study of the SHS addition effect on phase composition of cordierite ceramics. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 712, pp. 200–204.
20. Matrenin S.V., Belokrylova A.O., Ovechkin B.B. Investigation of the effect of mechanical activation of oxide powders on the properties and structure of sintered ceramics. *Russian Physics Journal*, 2012, vol. 55, no. 5/2, pp. 205–208. In Rus.
21. Kaygorodov A.C., Paranin C.N., Khrustov V.R. Investigation of mechanical properties of corundum ceramics obtained from composite Al_2O_3/Al powder. *Perspektivnye materialy*, 2014, no. 2, pp. 41–47.
22. Klishin A.P., Rudnev S.V., Vereshchagin V.I., Andrienko O.S. Features of the formation of nano- and microstructures of monolithic Al_2O_3 samples during firing without application and with the imposition of an electromagnetic field. *Russian Physics Journal*, 2015, vol. 58, no. 6/2, pp. 106–110.
23. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zakharova M.A. Structural and Energy State of Electroexplosive Aluminum Nanopowder. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 712, pp. 261–266.

Received: 22 October 2017.

Information about the authors

Sergey V. Matrenin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander P. Ilyin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Svetlana V. Kulyavtseva, postgraduate student, FNPC «Altay».