

УДК 666.7

А.А. Евтеев<sup>1</sup>**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОБЖИГА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-12-12

*Рассмотрены методы, используемые для анализа закономерностей протекания термически активируемых процессов. Показано, что наиболее информативными и надежными являются изотермические методы. Приведены данные по исходным компонентам и способам их преобразования в экспериментальные образцы по технологической схеме. На примере алюмооксидных материалов, модифицированных различными эвтектическими добавками разного количества, установлено, что процесс спекания подчиняется уравнению формальной кинетики первого порядка. Определены кажущиеся энергии активации спекания и выведены начальные закономерности для разработки оптимальных режимов обжига исследуемых материалов.*

**Ключевые слова:** корундовая керамика, спекание, спекающие добавки, эвтектики, кинетические параметры, условия обжига.

*The methods used to analyze the regularities of thermally activated processes are described. It is shown that the most informative and reliable methods are the isothermal methods. The data on the initial components and their conversion ways to experimental samples in the technological scheme are presented. In the example of alumina materials modified with various amounts of various eutectic additives it was found that the sintering process obeys the equation of the first order kinetics formal. The apparent activation energy of sintering and initial patterns for the development of optimum firing mode of the materials are determined.*

**Keywords:** alumina ceramics, sintering, sintering adds, eutectics, kinetic parameters, firing conditions.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

**Введение**

В соответствии с концепцией преобразования промышленности Российской Федерации ставится задача создания технологий принципиально новых материалов, обеспечивающих развитие различных секторов экономики. Керамические материалы характеризуются совокупностью уникальных физико-технических свойств [1–4], которыми не обладает практически ни один другой класс материалов. Одними из наиболее перспективных оксидных материалов в современной технике благодаря высокой механической прочности, трещиностойкости, износостойкости, твердости, химической стойкости являются материалы на основе оксида алюминия.

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, разработанных на основе корунда, высокая энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических характеристик, но гораздо более низкой температурой спекания [5–8]. Подобное возможно только посредством направленного управления формированием структуры оксидной керамики, основываясь на взаимосвязях в цепочке: технология→состав→структура→свойство, что является важнейшим способом интенсификации технологических процессов, снижения себестоимости и повышения качества готовой продукции. Одним из основных путей решения поставленных задач является использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов. Однако

одной из проблем в технологии получения тугоплавких неметаллических материалов является анализ закономерностей спекания керамики на основе оксида алюминия именно в присутствии легкоплавких добавок эвтектического состава.

Известно, что процесс в этом случае может протекать в двух направлениях. В первом случае твердая фаза нерастворима в жидкой, и спекание происходит за счет сил поверхностного натяжения. Во втором случае спекание представляет собой трехстадийный процесс, включающий перегруппировку частиц твердой фазы, растворение-осаждение и формирование твердого каркаса. Эти процессы обычно четко не разделены во времени и часто протекают одновременно, оказывая воздействие друг на друга. Растворение-осаждение может контролироваться как кинетикой химической реакции на границе раздела твердой и жидкой фаз, так и диффузией продуктов реакции через пограничный слой. Переход от одного механизма к другому происходит при температуре, близкой к температуре появления жидкой фазы в многокомпонентной системе.

Современные исследования физико-химических процессов, активируемых при воздействии температуры, проводят с использованием двух групп методов. Первая из них включает изотермические методы, связанные с определением кинетических параметров процесса спекания путем многократных обжигов образцов с выдержками различной продолжительности при каждой температуре. Такие методы трудоемки – стремление к повышению надежности результатов в разы увеличивает необходимое количество образцов. Кроме того, изотермические условия в большинстве случаев сложно реализовать, длительный прогрев образцов до необходимой температуры сопровождается значительными усадками, что существенно искажает результаты. Вследствие этого в большей степени используют неизотермические методы, при реализации которых температура образца изменяется во времени по заранее заданному закону. Они наиболее информативны, позволяют охватить широкий диапазон изменения параметров, обеспечивают высокую надежность результатов.

### Материалы и методы

По современной теории химической кинетики полагают, что протекание процесса во времени может быть описано уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) F(\alpha), \quad (1)$$

где  $\frac{d\alpha}{dt}$  – скорость исследуемого процесса;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – кажущаяся энергия активации процесса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $F(\alpha)$  – функция, вид которой зависит от механизма процесса, т. е. его кинетическая модель.

Величина  $\alpha$  представляет собой степень превращения реагентов, в качестве которой может выступать усадка, пористость, относительная плотность и ряд других параметров системы. В данном случае в качестве такого параметра выбрана относительная линейная усадка, т. е. отношение текущей усадки образца к ее максимально возможному значению.

Основываясь на законе действия масс, следует записать

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{d(1-\alpha)}{dt} = k(1-\alpha)^n, \quad (2)$$

где  $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ .

В ряде случаев при исследовании кинетики спекания неизотермическим методом удобно пользоваться безразмерным параметром  $z$ , связанным с  $\alpha$  следующим образом:  $z = 1 - \alpha$ . Тогда, исходя из выражения (2), получим преобразованное уравнение (1):

$$\frac{dz}{dt} = -kz^n \text{ и } F(z) = -z^n. \quad (3)$$

Величину  $n$  в уравнении (3), по аналогии с формальной кинетикой реакций в газах и жидкостях, можно считать  $n$ -ным порядком процесса спекания.

Уравнение (3) характеризует физико-химические процессы, контролируемые единым механизмом; смена этого механизма приведет и к изменению кинетических параметров ( $k_0$ ,  $E$ ,  $n$ ), что можно четко зафиксировать при неизотермических исследованиях. Таким образом, последние позволяют установить температурные границы преобладания того или иного механизма.

Предположив, что процесс спекания представляет собой реакцию, формальный порядок которой равен единице, и проинтегрировав выражение (3) в пределах от  $z_0=1$  до  $z$  и от  $\tau_0=0$  до  $\tau$ , получим

$$\ln(-\ln z) = \ln(k_0 \tau) - \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

С учетом того, что  $\tau \approx 1/v$  (где  $v$  – скорость нагревания печи), и заменив  $k_0$  на  $k'_0$  в уравнении (4), получим

$$\ln(-\ln z) = \ln(k'_0 v) - \frac{E}{RT}. \quad (5)$$

Таким образом, на основе уравнения (5) появляется возможность графическим методом определить параметр  $E$ .

Для анализа применимости формально-кинетического уравнения первого порядка к закономерностям уплотнения материалов, содержащих добавки, образующие наноструктурированный эвтектический расплав при спекании, рассматривали композиции, содержащие в качестве модификаторов эвтектики в системах  $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $ZnO-TiO_2$ . Добавки вводили в оксид алюминия, синтезированный из промышленного гидроксида. Количество вводимых добавок составляло: 4% (по массе)  $MnO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $CaO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  каждого, 1% (по массе)  $ZnO-TiO_2$  [9–11].

Получение исходных материалов проводили следующим образом: в промышленный гидроксид алюминия вводили гидрокарбонат магния из расчета модифицирования синтезируемого оксида 0,25% (по массе)  $MgO$ . Материал измельчали мокрым способом в фарфоровом барабане корундовыми шарами. Соотношение материал/вода/шары составляло 1:1:1. Полученную суспензию высушивали при 80°C, порошок протирали через сито №01.

Исходя из данных ДТА для промышленного гидроксида алюминия порошок прокаливали при температуре 1300°C с выдержкой 3 ч. Скорость нагрева составляла 3°C/мин. После прокаливания материал измельчали мокрым способом в тех же условиях, что и до прокаливания. Суспензии высушивали при температуре 80–100°C, порошок протирали через сито №05 и использовали для составления композиций. Размер кристаллов корунда по данным петрографического анализа составляет 0,5–1,5 мкм.

Свойства материалов, используемых для синтеза эвтектических добавок, приведены в таблице.

**Материалы, используемые для синтеза спекающих добавок**

Наименование материала	Формула	Марка	ГОСТ, ТУ
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	ХЧ	ГОСТ 11841–86
Оксид цинка	$ZnO$	ЧДА	ГОСТ 10262–82
Оксид кремния	$SiO_2$	ЧДА	ГОСТ 9428–80
Карбонат кальция	$CaCO_3$	ХЧ	ГОСТ 4530–86
Карбонат марганца шестиводный	$MnCO_3 \cdot 6H_2O$	ЧДА	ТУ6-09-01-295–85

Для подготовки добавок эвтектического состава в указанных системах предварительно определяли потери при прокаливании каждого из компонентов. Количество

исходных материалов рассчитывали в соответствии с потерями при прокаливании и химическим составом эвтектик, выбранных для исследования.

Для изготовления добавок исходные смеси расчетного состава загружали в шаровую мельницу, растворяли дистиллированной водой и измельчали в течение 8 ч корундовыми шарами. Соотношение мелющие тела/вода/материал составляло 3:1:1. Полученные суспензии высушивали при температуре 80–100°C, затем материалы протирали через сито №01.

Порошки загружали в корундовые тигли и прокаливали с незначительными выдержками. Температурные режимы выбирали согласно петрографическим исследованиям. После прокаливания материал измельчали в тех же условиях, что и до синтеза. Готовые порошки использовали для составления композиций.

### Результаты

Образцы формовали методом двухстороннего одноосного полусухого прессования при давлениях 50 и 100 МПа, а также гидростатическим методом при давлении 400 МПа. Обжиг проводили в воздушной среде при скорости нагрева 3°C/мин в интервале температур 1100–1550°C.

Результаты исследований приведены на рис. 1–3. Закономерности уплотнения удовлетворительно описываются уравнением формальной кинетики первого порядка [12–15]. Коэффициент корреляции во всех рассматриваемых случаях составляет не ниже 0,95. Важным является также и то, что с точки зрения формальной кинетики порядок реакции оказывается одинаковым как в температурной области, в которой процесс протекает с участием жидкой фазы, так и в той, где она отсутствует. Протекающие процессы различаются величиной кажущейся энергии активации.

Так, исходя из данных рис. 1, следует, что спекание керамики с добавкой  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  происходит двухстадийно. Энергия активации первой стадии  $E_1$  изменяется в широких пределах (от 150 до 360 кДж/моль) в зависимости от давления прессования. Таким образом, кинетика процесса на этой стадии зависит от геометрических размеров контактов: повышение давления прессования приводит к более плотной упаковке частиц, что осложняет их перемещение на начальной стадии спекания и обуславливает увеличение кажущейся энергии активации.

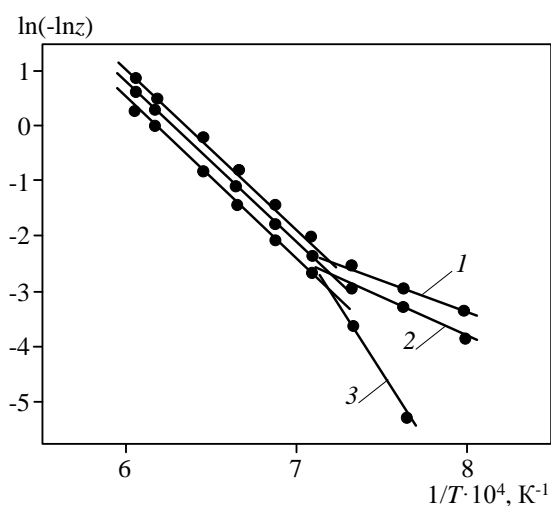


Рис. 1. Определение кажущейся энергии активации спекания образцов, содержащих добавку  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , при давлении прессования 50 (1), 100 (2) и 400 МПа (3)

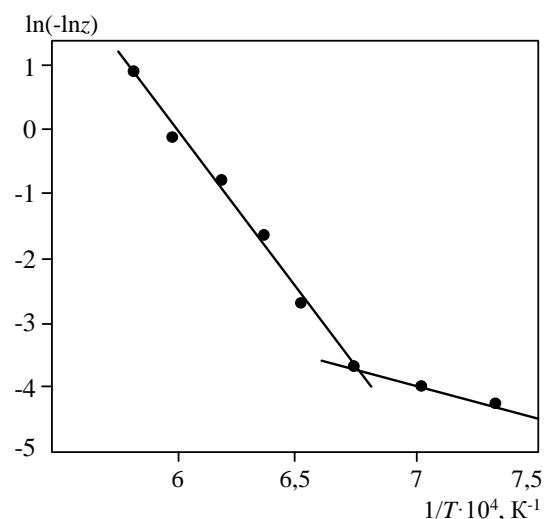


Рис. 2. Определение кажущейся энергии активации спекания образцов, содержащих добавку  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

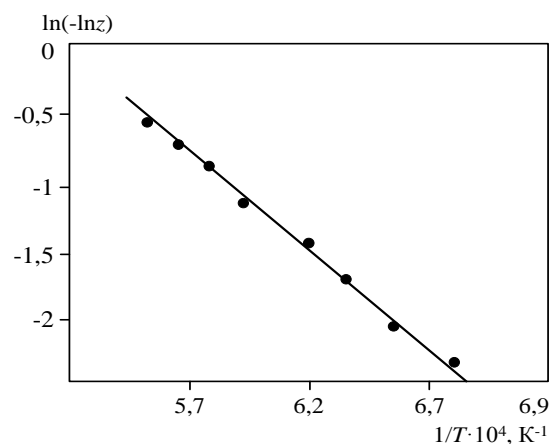


Рис. 3. Определение кажущейся энергии активации спекания образцов, содержащих добавку ZnO–TiO<sub>2</sub>

Энергия активации второй стадии процесса  $E_2$  не зависит от геометрических размеров межчастичных контактов и в исследованном интервале давлений составляет  $228 \pm 20$  кДж/моль. Смена преобладающего механизма уплотнения происходит при температуре  $\sim 1140^\circ\text{C}$ , соответствующей моменту появления в системе жидкой фазы. Выше указанной температуры преобладающим механизмом процесса является растворение тугоплавкого компонента с последующей его кристаллизацией.

По данным микроскопического анализа, количество расплава в системе в ходе спекания увеличивается незначительно и составляет  $\sim 7\text{--}8\%$  (объемн.) на заключительной стадии процесса. Это позволяет сделать вывод о том, что состав жидкости в течение обжига практически не отклоняется от эвтектического. Следовательно, можно полагать, что кристаллизация фаз спекающей добавки происходит в процессе охлаждения системы при температуре плавления эвтектического состава.

Аналогичным образом ведет себя композиция с добавкой в системе CaO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Энергия активации  $E_1=132$  кДж/моль,  $E_2=367$  кДж/моль (рис. 2). Смена преобладающего механизма спекания происходит при температуре  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , которая близка к температуре плавления эвтектического состава. В отличие от рассмотренных до этого составов, перегибы на кривой для композиции, содержащей добавку в системе ZnO–TiO<sub>2</sub>, отсутствуют (рис. 3). Это, казалось бы, свидетельствует о единстве механизма спекания во всем исследованном интервале температур. Однако такое представление является ошибочным.

### Обсуждение и заключения

Очевидно, что энергия активации процесса, происходящего с участием жидкой фазы, совпадает с аналогичной характеристикой для процесса, протекающего до начала плавления модифицирующей добавки (в рассматриваемом случае:  $\sim 120$  кДж/моль).

Далее, определив основные кинетические параметры, возникает вопрос о возможном их применении для разработки рациональных режимов обжига изделий.

Соответствующие расчеты могут быть выполнены на основе результатов неизотермических исследований процесса спекания. Так, предположив, что  $\frac{dz}{d\tau} = \text{const}$ , исходя из уравнений (2) и (3) можно рассчитать необходимый режим обжига. Приняв, что  $F(z)$  определяется из выражения (3),  $z_0 \geq z \geq z_{\text{max}}$  и  $T_{\text{max}} \geq T \geq T_0$ , получим:

$$T = \frac{\frac{E}{nR}}{\frac{E}{nRT_{\text{max}}} + \ln \left[ \frac{z_0}{z_{\text{max}}} - k_0 \exp \left( -\frac{E}{RT_{\text{max}}} \right) z_{\text{max}}^{n-1} \tau \right]} \quad (6)$$

Соотношение (6) позволяет в явном виде получить температурный режим, при котором может быть достигнуто равномерное, предельно быстрое протекание процесса спекания. Для данного случая при  $n=1$ :

$$T = \frac{\frac{E}{R}}{\frac{E}{RT_{\max}} + \ln \left[ \frac{z_0}{z_{\max}} - k_0 \exp \left( -\frac{E}{RT_{\max}} \right) \tau \right]} \quad (7)$$

Таким образом, расчет закономерностей спекания методами неизотермической кинетики имеет значение и для технологической практики, поскольку позволяет проектировать режимы термообработки, которая в условиях производственной, а зачастую и лабораторной практики протекает в нестационарном температурном поле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Абузин Ю.А., Ивахненко Ю.А. Металлические и керамические композиционные материалы / В сб. материалов Международной науч.-практич. конф. «Современные технологии – ключевое звено в возрождении отечественного авиастроения». Т. 1. Казань. 2008. С. 181–188.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А., Семенова Е.В. Волокна диоксида циркония для нового поколения материалов авиации и космоса / В сб. материалов XXV Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2005. С. 320–323.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
5. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
6. Кириенко Т.А., Балинова Ю.А. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов для керамических материалов, содержащих поливиниловый спирт // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 34–38.
7. Варрик Н.М., Ивахненко Ю.А., Максимов В.Г. Оксид-оксидные композиционные материалы для газотурбинных двигателей (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.07.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-3-3.
8. Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Кириенко Т.А., Аракчеева Л.В. Свойства промышленного силиказоля и возможность его доработки для изготовления алюмосиликатных материалов // Стекло и керамика. 2013. №12. С. 33–36.
9. Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В., Макаров Н.А. Керамика в системе ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками эвтектических составов // Стекло и керамика. 2011. №8. С. 23–27.
10. Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Макаров Н.А. Особенности спекания керамики в системе оксид алюминия–диоксид циркония с добавками эвтектических составов // Техника и технология силикатов. 2013. №4. С. 2–8.
11. Евтеев А.А., Макаров Н.А. Наноструктурированные энергоэффективные керамические материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония / В каталоге XII Всероссийской выставки науч.-технич. творчества молодежи. 2012.
12. Гропянов В. М., Немец И. И., Бессмертный В. С., Крохин В.П. Неизотермические методы кинетики в технологии керамики. Белгород: БТИСМ им. И. А. Гришманова, 1984. С. 3–17.
13. Гропянов В. М., Аббакумов В. Г., Дроздецкая Г. В. Расчет энергии активации по данным неизотермической кинетики // Известия вузов СССР. Сер. «Химия и химическая технология». 1976. Т. 19. Вып. 7. С. 1054.
14. Гропянов В. М., Аббакумов В. Г. Интегральные методы анализа неизотермической кинетики // Известия вузов СССР. Сер. «Химия и химическая технология». 1979. Т. 22. Вып. 2. С. 178.
15. Ивенсен В. А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985. 248 с.