

Структура и фазовый состав нового керамического материала, получаемого из продукта химического диспергирования сплава АМг12

Трифонов Ю.Г.^{1,†}, Омаров А.Ю.¹

¹Московский государственный индустриальный университет, ул. Автозаводская 16, 115280 Москва

[†]xrikx@mail.ru

Structure and phase composition of the new ceramic material produced of product of chemical dispergating of AMg12 alloy

Yu.G. Trifonov¹, A.Yu. Omarov¹

¹Moscow state industrial university, Autozavodskaya St. 16, 115280 Moscow

Представлены результаты растровой электронной микроскопии структуры и рентгенофазовый анализ разрабатываемого алюмооксидного материала на различных стадиях технологического процесса его изготовления: сухой осадок - продукт химического диспергирования алюминий-магниевого сплава АМг 12, осадок после термообработки на воздухе (1400°C, 1 час) и спеченный на воздухе (1500°C, 1 час).

Ключевые слова: Химическое диспергирование; алюминий-магний-магний сплав; растровая электронная микроскопия; алюмомагнезиальная шпинель; α - Al_2O_3 , гиббсит; байерит; бемит.

Results of raster electronic microscopy of structure and the X-ray phase analysis of a developed alyumooksidny material at various stages of technological process of its production are presented: dry deposit - a product of chemical dispergating of an aluminum-magnesium alloy of AMG 12, a deposit after heat treatment on air (1400 °C, 1 hour) and baked on air (1500 °C, 1 hour).

Keywords: Chemical dispergating; aluminum magnesium alloy; raster electronic microscopy; alyumomagnezialny spinel; α - Al_2O_3 , gibbsite; baierite; bemit.

1. Введение

Развитие керамических материалов обусловлено потребностями, всех сфер современной жизни, где остальные материалы применять нецелесообразно. Прежде всего это связано с уникальными свойствами керамики [1], нашедшими широкое применение в современных технологиях [2, 3] (конструкционная керамика для всех отраслей машиностроения, керамика с заданными электрическими, физическими свойствами для квантовой электроники, средств связи, атомной техники, а также биосовместимые керамические трансплантаты для медицины). Также керамика способна противостоять длительным высокотемпературным нагрузкам в условиях агрессивных сред и высокоскоростным термомеханическим воздействиям, которые нашли применение в машиностроении как конструкционные материалы для деталей, работающих в экстремальных условиях подшипников, вставок ракетного сопла, стержней для регулировки потока расплавленного металла и других областях.

Наиболее перспективными, с точки зрения как фундаментальных исследований, так и использования в

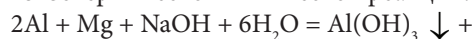
промышленности, являются оксидные материалы, полученные методом химического диспергирования алюминий-магний сплавов.

Опытные образцы алюмооксидной керамики были получены в результате реализации последовательности следующих технологических операций: химическое диспергирование Al-Mg сплава, отмывка полученного осадка, сушка осадка, термообработка осадка на воздухе при 1400°C в течении 1 часа, приготовление шихты, прессование, выжиг органической связки, спекание на воздухе при 1500°C за 1 час, данная технология представлена в работе [4].

В качестве объекта исследования был выбран промышленно производимый сплав АМг12.

Целью настоящей работы является изучение структуры, фазового состава и объяснение процессов на каждой из стадии изготовления образца по описанной технологической схеме.

На основании классических представлений неорганической химии [5] полагали, что химическое диспергирование происходит в результате протекания следующей экзотермической химической реакции:



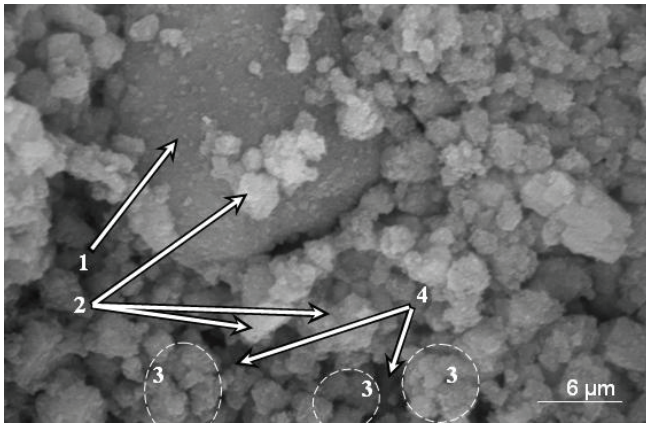


Рис. 1. Порошковый продукт после отмывки.



После завершения реакции (1) в реакционный объем приливали с избытком при перемешивании горячую (90-100°C) воду с целью гидролиза раствора NaAlO_2 , обеспечивающего дополнительное выделение осадка гидроксида алюминия в соответствии с реакцией (2):



Расчет соотношения количества щелочи и Al-Mg – сплава, для обеспечения полного химического диспергирования, проводили с использованием реакции (1).

2. Изучение структуры и фазового состава гидроксида алюминия

В составе порошкового продукта после отмывки образуются преимущественно округлые гранулы со слоистой структурой (рис. 1): крупное сферическое ядро из алюминиевого сплава (10-12 мкм), покрытое чередующимися оболочками из аморфного бемита, байерита и аморфной гидратной фазы $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, поверхность которой располагаются субмикронные частицы байерита.

3. Изучение структуры и фазового состава оксида алюминия

После термообработки (порошковый продукт П₁) в структуре материала фиксируются две доминирующие фазы (рис.2): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинель. Они образуются, в основном, из байерита и оболочки аморфной гидратной фазы $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые кристаллизуются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинель. В ходе термообработки наблюдается разрушение оболочки аморфной гидратной фазы и ее отрыв от байеритовой оболочки вследствие различия их значений ТКЛР.

При этом включение сплава (ядро) оказывается замкнутым в оболочке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, формирующейся вследствие диффузионного срачивания слоев из аморфного бемита и мелкокристаллического байерита. В таких гранулах наблюдается начальная стадия формирования внутренней полости за счет неполного испарения частиц сплава и переноса молекул пара через алюмооксидную оболочку с последующей конденсацией в виде кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинели.

Имеет место рекристаллизационный рост кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1,5-2 мкм) и шпинели (до 4 мкм) в спе-

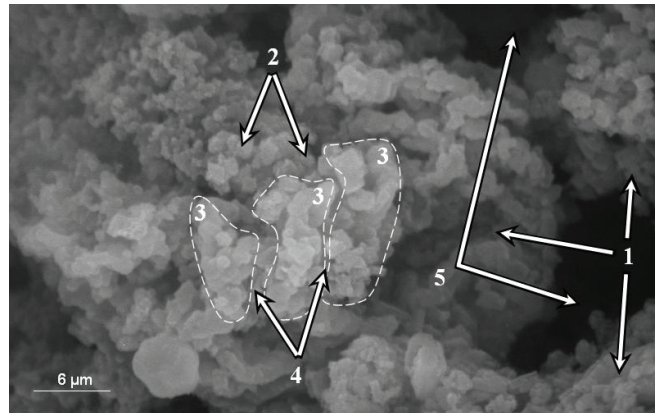


Рис. 2. Порошок после термообработки.

ченном материале. При этом, как и в случае вышерассмотренных материалов, фиксируется начальная стадия рекристаллизации, при которой еще не происходит захвата межкристаллических пор внутрь кристаллов.

4. Изучение структуры и фазового состава алюмооксидной керамики

Фрактограммы поверхностей изломов сняты после с образцов, испытанных на ударный изгиб.

На всех приведенных фрактограммах поверхностей изломов можно выделить общие характерные элементы структуры: мелкодисперсную фазу (по данным петрографического анализа – это кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2MgO_4), состоящую из субмикронных и микронных кристаллов, межкристаллические субмикронные поры, а также агломераты, образованные кристаллами мелкодисперсной фазы и межагломератные поры (для выявления указанных элементов структуры представлена фрактограмма на рис.3).

Видно, что распространение фронта разрушения привело к раскрытию округлых гранул с образованием осколков в виде полусфер (диаметр, $d = 4\text{-}6$ мкм, толщина стенки оболочки $\delta = 0,6\text{-}1$ мкм), связанных с мелкодисперсной фазой в результате спекания (ответные осколки-полусферы остались, вероятно, в контр-поверхности).

Можно констатировать, что округлые гранулы являются полыми, их оболочка – высокоплотная. Визуально в структуре оболочки нельзя зафиксировать межкристаллических субмикронных пор, присущих мелкодисперсной фазе. Это можно объяснить конденсацией в межкристаллическом поровом пространстве оболочки

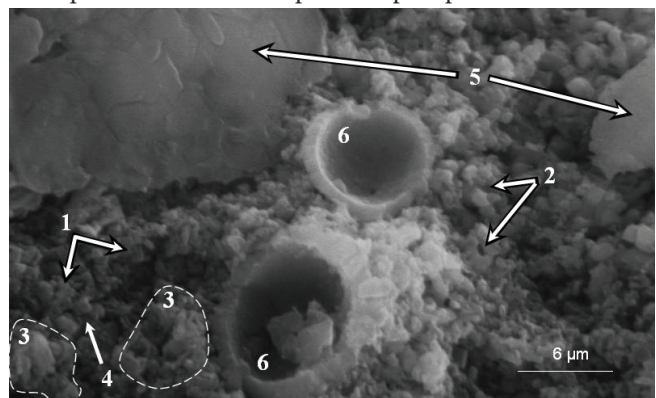


Рис. 3. Фрактограмма поверхности излома.

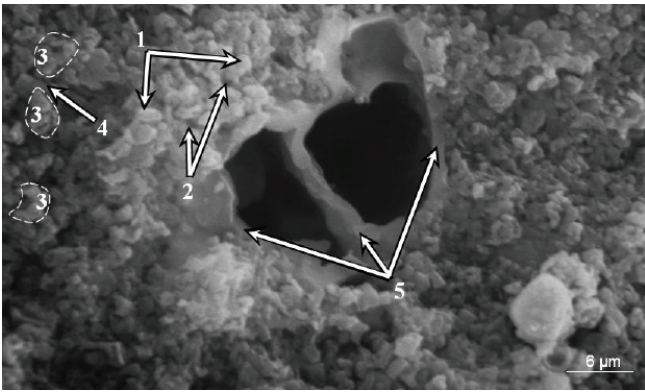


Рис. 4. Структура спеченного образца.

и на ее поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2MgO_4 из паровой фазы. Такое «залечивание» субмикронных пор в структуре оболочки приводит к значительному возрастанию ее плотности и прочности.

Наблюдаются также осколки оболочки с малой кривизной поверхности, припеченные к мелкодисперсной фазе. Они являются продуктом разрушения округлых гранул (с большой величиной отношения d/δ) на стадии приготовления шихты или при прессовании вследствие механического воздействия на них.

По-видимому, на данных технологических переделах происходило преимущественно разрушение округлых гранул, для которых отношение d/δ выше некоторого критического значения, при котором несущая способность оболочки крайне низка.

В тоже время, сохранению целостности мелких округлых гранул с малым значением параметра d/δ (как в рассматриваемых случаях $d/\delta \leq 5$, $d \sim 5 \mu\text{м}$, а $\delta \sim 1 \mu\text{м}$) во многом способствует демпфирующая способность временной органической связки, вводимой в порошок при приготовлении шихты.

Зафиксирована полость, образованная в результате вырыва округлой гранулы из объема мелкодисперсной фазы. Такой тип разрушения (наряду с раскрытием округлых гранул и образованием осколков-полусфер) является весьма характерным и часто встречающимся. Причины реализации обоих типов разрушения будут рассмотрены ниже после анализа всех фрактограмм поверхностей изломов.

Обращает на себя внимание эффект образования сдвоенных замкнутых полостей (рис.4), вскрывающихся при разрушении «дуплета» округлых гранул, соединенных по поверхностям в результате спекания на стадии

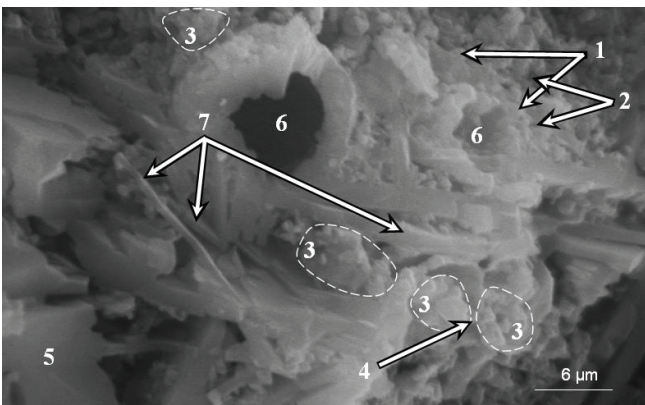


Рис. 5. Нитевидные кристаллы спеченного материала.

предварительной термообработки осадка (1400°C , 1 час, воздушная среда).

Для таких «дуплетов» выполняется эмпирическое условие $d/\delta \leq 5$, при котором несущая способность оболочки достаточно высока и позволяет выдержать возникающие напряжения.

В тоже время, такая структура, содержащая сдвоенные замкнутые полости, может служить прообразом высокопористого материала, весь объем которого состоит из подобных замкнутых полостей, разделенных тонкими перегородками. Разработку такого материала можно считать перспективным направлением развития данного исследования.

На рис.5 зафиксированы нитевидные кристаллы (н.к.) (длина $\sim 5 \mu\text{м}$, поперечный размер – менее $1 \mu\text{м}$), рост которых в объеме спекаемого материала происходит по механизму «испарение-конденсация». При этом фазовый состав н.к. может быть представлен как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и Al_2MgO_4 (для уточнения этого факта необходимо провести дополнительные исследования методом локального рентгеноспектрального анализа).

Синтез н.к. при спекании образцов подтверждает сохранение сплава внутри оболочек округлых гранул после предварительной термообработки осадка по режиму: 1400°C , 1 час, воздушная среда. Именно эти частицы сплава являются источником паров магния и субоксидов алюминия, конденсирующихся с образованием н.к.

Отметим, что наличие в структуре н.к. может обеспечить армирующий эффект, позволяющий сочетать высокие показатели пористости и прочности разрабатываемого материала.

Заключение

В работе прослежена эволюция структуры и фазового состава разрабатываемого материала в цепочке: осадок – продукт химического диспергирования Al-Mg сплава (порошковый продукт П_1), осадок после предварительной термообработки на воздухе при 1400°C в течение 1 часа (порошковый продукт П_2), спеченный на воздухе материал (1500°C , 1 час) из порошкового продукта П_2 . Установлено, что доминирующие фазы ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2MgO_4) формируются на стадии предварительной термообработки в порошковом продукте П_2 . Зафиксировано образование полых округлых гранул с алюмооксидной оболочкой в порошковом продукте П_2 по механизму «испарения-конденсации». В соответствии с этим же механизмом установлено образование нитевидных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в спеченном материале, полученном из исходного сплава Al-Mg (12% масс). Установлено также, что выбранные температурно-временные параметры предварительной термообработки и спекания обеспечивали протекание начальной стадии собирательной рекристаллизации, при которой не наблюдалось захвата пор внутрь кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук на 2013-2014 годы, договор №14.124.13.2340-МК.

Литература

1. S.M. Kats. Vysokotemperaturnye teploizolyacionnye materialy. – М.: Metallurgia, 232 (1981) (In Russia) [Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы.-М.: Metallurgia, 232 (1981)]
2. A.P. Garshin, V.M. Gropjanov, G.P. Zajcev, S.S. Semenov. Mashinostroitel'naja keramika.- Sankt-Peterburg: izd-vo SPb GTU, 726 (1997) (In Russia) [Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Машиностроительная керамика.- Санкт-Петербург: изд-во СПб ГТУ, 726 (1997)]
3. K.K. Strelov, I.D. Kashheev. Teoreticheskie osnovy tehnologii ogneupornyh materialov.- М.: Metallurgija, 601 (1996)(In Russia) [Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов.- М.: Metallurgija, 601 (1996)]
4. A.Ju. Omarov, F.Z. Badaev, Ju.G. Trifonov. Tehnologicheskaja shema spekanija nanodispersnyh poroshkov, poluchennyh metodom himicheskogo dispergirovanija. Novye ogneupory. **10**, 32-35 (2012) (In Russia) [Омаров А.Ю., Бадаев Ф.З., Трифонов Ю.Г. Технологическая схема спекания нанодispersных порошков, полученных методом химического диспергирования // Новые огнеупоры. **10**, 32-35 (2012)]
5. B.V. Nekrasov. Osnovy obshhej himii.- М.: Himija, **2**, 688 (1973). (In Russia) [Некрасов Б.В. Основы общей химии.- М.: Химия, **2**, 688 (1973)]