

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проєкт)

дружній магістерський

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз та вдосконалення керамічних
матеріалів для ковчової металургії

Виконав: студент II курсу, групи 8.1369-МКМ
спеціальності 136-металургія

(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми МКМ

(назва освітньої програми)

Маслов М.П.

(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н. доцент Березина О.Р.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.х.н. проф. Митуськов Д.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____

Кафедра Металургії

Рівень вищої освіти другий магістерський

Спеціальність 136 Металургія
(код та назва)

Спеціалізація _____
(код та назва)

Освітня програма Металургія кольорових металів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри [підпис]

« 2 » вересня 2020 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Москачу Мокшиму Петровичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Аналіз та вдосконалення керамічних матеріалів для кольорової металургії

керівник роботи к.т.н доценті Березанко О.Р
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від «25» 05 2020 року № 596-С

2 Строк подання студентом роботи 1 грудня 2020 року

3 Вихідні дані до роботи карбід кремнію, карбід бору, електро корун, ізоотопичне формування

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) керамічні матеріали на основі бероксидної кераміки, технологія кераміки на основі оксидів алюмінію

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) технологія високотемпературної кераміки, технологія ізоотопичного формування

результати епітаксильної високотемпературної кераміки, результати випробувань, випробування на стійкість

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доценті Березина О.Р		
2	доценті Березина О.Р		
3	доценті Березина О.Р		

7 Дата видачі завдання 2 вересня 2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Керамічні матеріали на основі безоксидної кераміки	20.09.20	
2	Структура та властивості кристалічної кераміки	15.10.20	
3	Технологія кераміки на основі оксидів алюмінію	15.11.2020	
4	Оформлення графічного матеріалу	30.11.2020	

Студент (підпис) М.Я. Мосалов (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) (підпис) О.Р. Березина (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер (підпис) Р.М. Волкер (ініціали) та _____ прізвище

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 80 сторінок, 19 рисунків, 11 таблиці, 51 джерел літератури.

КЕРАМІКА, ОКСИД АЛЮМІНІЮ, СПІКАННЯ, КАРБІД КРЕМНІЮ, КАРБІД БОРУ, ГІДРОСТАТИЧНЕ ФОРМУВАННЯ.

Тема магістерської роботи: Аналіз та вдосконалення керамічних матеріалів для кольорової металургії.

У загальній частині представлено структура та властивості кераміки на основі карбіду кремнія та карбіду бору. Достатньо повно розглянуто використання високотемпературної кераміки в кольоровій металургії.

У другій частині представлено особливості структури та технології кисневої кераміки, наведено механізми термоструктурних процесів оксидів алюмінію та механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію.

В третій частині представлена технологічна схема виробництва кераміки на основі оксидів алюмінію. Достатньо повно розглянуто технологію формування та спікання заготівель при високих і надвисоких температурах. Проведено дослідження стійкості високотемпературної кераміки в розплавах металів і сплавів

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ БЕЗОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ.....	9
1.1 Кераміка на основі SiC.....	9
1.2 Кераміка на основі B ₄ C.....	14
1.3 Використання високотемпературної кераміки в кольоровій металургії.....	15
2 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ.....	17
2.1 Характеристики алюмінію і його з'єднань.....	17
2.2 Механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію.....	22
2.3 Структури і властивості гібситу, беміту, γ- і α- глинозему.....	29
2.4 Взаємні перетворення оксидів і гідроксидів алюмінію.....	38
2.5 Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні.....	46
3 ТЕХНОЛОГІЯ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ.....	49
3.1 Технологія формування кераміки на основі електрокорунда.....	49
3.2 Технологія спікання заготівель при високих і надвисоких температурах.....	50
3.3 Дослідження стійкості високотемпературної кераміки в розплавах металів і сплавів.....	65
ВИСНОВКИ.....	74
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	75

ВСТУП

В умовах науково-технічного прогресу існує необхідність використання нових керамічних матеріалів, що володіють унікальними властивостями, не властивими ні металам, ні синтетичним полімерним та пластичним масам, ні традиційним видам кераміки. При цьому вимоги до матеріалів стають все більш жорсткими, більш всеосяжними.

Корундова кераміка знаходить широке застосування в різних областях техніки, включаючи авіаційну і космічну промисловість, для виготовлення корпусів високоефективних газорозрядних ламп, застосовується в якості підкладок для інтегральних схем, ізоляторів, підкладок каркасів нагрівачів радіоламп, ізоляторів для свічок запалювання, і в багатьох інших областях.

Особливий інтерес представляє кераміка на основі ультрадисперсних порошків. Зі зменшенням розміру часток інтенсивно змінюються всі основні термодинамічні та фізичні властивості речовини за рахунок внеску енергії поверхні і дефектів структури в загальну енергію частинок: підвищується вільна енергія і сили поверхневого натягу, знижуються температури плавлення, випаровування, почала хімічних реакцій з навколишнім середовищем на десятки і навіть сотні градусів, змінюються теплоємність, електроопір, точки фазових переходів та ін.

Мета роботи: провести аналіз методів високотемпературних керамічних матеріалів, розглянути технологію їх виробництва та оцінити їх функціональні характеристики.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Провести всебічний аналіз композиційних матеріалів, які отримують методами порошкової металургії на основі безкисневої кераміки.
2. Провести аналіз технології та властивостей керамічних матеріалів на основі кисневої кераміки.
3. Оцінити працездатність виробів на основі кисневої та безкисневої кераміки.

Об'єкт дослідження: фізико – механічні закономірності кисневої та безкисневої кераміки при впливі високих температур.

Предмет дослідження: технологія отримання керамічних виробів методами порошкової металургії.

Методи дослідження: експериментальна перевірка технології отримання малогабаритних тиглей та оцінка їх характеристик при впливі високих температурних ударів кольорових металів.

Наукова новизна:

1. Проведена оцінка термохімічних перетворень кисневої кераміки в заданих температурних інтервалах.
2. Визначено технологічні параметри формування та спікання заготовок на основі карбідів та електрокоруну.
3. Встановлено функціональні властивості керамічних малогабаритних тиглів при взаємодії з розплавами кольорових металів.

Практичне значення:

1. Розроблені режими формування заготовок з оксидної кераміки які можуть бути використані в серійному виробництві.
2. Розроблені технології отримання карбідної кераміки зі структурою карбід кремнію в матриці карбіда кремнію представляє науковий та практичний інтерес.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургії.

Відомості про публікації:

Маслов М.П. Аналіз та вдосконалення керамічних матеріалів для кольорової металургії / М.П. Маслов, О.Р. Бережна / Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. ІННІ ЗНУ. – Запоріжжя:ЗНУ. – 2020 р. С.31.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 51 найменувань, викладена на 80 сторінках машинописного тексту, включаючи 19 рисунків, 11 таблиць.

1 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ БЕЗ ОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ

1.1 Кераміка на основі SiC

До безоксидної кераміки відносяться матеріали на основі бориду ZrB_2 , CrB_2 , TiB_2 , карбідів B_4C , SiC і деяких перехідних металів, нітриду BN , Si_3N_4 , AlN , силіцидів, фосфідів, арсенідів і халькогенідів (окрім оксидів). Кераміки на основі карбідів перехідних металів, що мають структуру хімічних сполук, наприклад Fe_3C , а також на основі фосфідів, арсенідів і халькогенідів не розглядаються унаслідок обмеженого застосування в сучасній техніці.

Нині найбільш перспективною для конструкційного застосування вважається кераміка на основі SiC, Si_3N_4 та AlN з'єднань з великою часткою ковалентного зв'язку, кристали яких характеризуються значною напругою, внаслідок властивого в їх кристалічній решітці опору спотворенню зв'язків. У таких кристалах переміщення дислокацій ускладнене, тому ці з'єднання зберігають свою міцність до дуже високих температур.

Найбільш доцільним вважається застосування SiC, Si_3N_4 і AlN замість металів в двигунобудуванні. Це пов'язано з тим, що виготовлення проточної частини газотурбінного двигуна (ГТД) з кераміки і підвищення його робочої температури до $1400^\circ C$ і вище дозволить збільшити ККД з 26 до 45%. При використанні кераміки в дизельному двигуні його можна зробити неохолоджуванним, понизити масу і підвищити економічність.

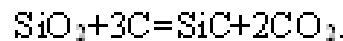
Доцільність застосування кераміки для двигунобудування пояснюється не лише її високою жароміцністю, але і вищою, в порівнянні з металами, корозійною стійкістю. Застосування кераміки для виготовлення деталей двигунів знижує їх вартість, що обумовлено порівняно низькою вартістю кераміки і зменшує витрату нікелю, кобальту, хрому і інших гостродефіцитних матеріалів.

Карбід кремнію (карборунд) SiC є єдиним з'єднанням кремнію і вуглецю. У природі цей матеріал зустрічається у край рідко. Карбід кремнію існує в двох модифікаціях, з яких α -модифікація являється попитивною і є складною структурою гексагональної форми. Встановлено близько 20 структур, що відносяться до гексагональної форми карборунда. Перехід $\beta\text{-SiC} > \alpha\text{-SiC}$ відбувається приблизно при 2100°C . При температурі 2400°C це перетворення відбувається дуже швидко. До температур $1950\text{--}2000^\circ\text{C}$ утворюється кубічна модифікація, при вищій температурі утворюються гексагональні модифікації. При температурах вище $2600\text{--}2700^\circ\text{C}$ карбід кремнію переганяється. Кристали карбіду кремнію можуть бути безбарвними, зеленими і чорними. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний. При перевищенні вмісту кремнію SiC стає зеленим, вуглецю - чорним.

Карбідокремнієва кераміка зберігає постійну міцність до високих температур. Температура переходу від крихкого до хрупкопластичного руйнування для неї складає 2000°C . В той же час для самозв'язаного SiC спостерігається падіння міцності при високих температурах. При кімнатній температурі руйнування самозв'язаного SiC транскристалітне і носить характер сколу. При 1050°C характер руйнування стає межкристалітним. Зниження міцності самозв'язаного SiC , що спостерігається при високих температурах, викликане його окисненням. Міцність рекристалізованого SiC зі збільшенням температури не зменшується. Більше того, можливо її збільшення, пов'язане з утворенням шару аморфного SiO_2 , який запіковує дефекти на поверхні і у внутрішніх шарах виробів.

Карборунд стійкий проти дії усіх кислот, за винятком фосфорної і суміші азотної і плавикової. До дії лугів SiC менш стійкий. Встановлено, що карбід кремнію змочується металами групи заліза і марганцем. Самозв'язаний карбід кремнію, який містить вільний кремній, добре взаємодіє із сталлю.

При виготовленні абразивних і вогнетривких виробів з SiC, а також карбідокремнієвих електронагрівачів, початковими матеріалами служать кремнезем (кварцевий пісок) і кокс. Їх нагрівають до високої температури в електричних печах, здійснюючи синтез методом Ачесона:



Навколо нагрівального елемента (керна) виходить зона синтезованого продукту, а за нею - зони кристалів низької чистоти і компонентів, що не прореагували. Отримані в печі продукти розділяють по цих зонах, змішують, обробляють і отримують порошок карбиду кремнію загального призначення. Недоліком цих порошоків карбиду кремнію є висока забрудненість домішками, великий вміст діоксиду кремнію, погана спікльованість та ін. Подрібнений порошок кремнію відмивають від домішок в суміші неорганічних кислот і направляють на тонке подрібнення в спеціальний вертикальний реактор.

У технології карбідокремнієвої кераміки зазвичай використовують гаряче пресування, реакційне і активоване спікання.

Метод гарячого пресування дозволяє отримувати матеріали з щільністю близькою до теоретичної і з високими механічними властивостями. Пресування проводять зазвичай в прессформах з графіту або нітриду бору при тисках 10 – 50 МПа і температурах 1700–2000°C.

Висока стабільність кристалічних решіток тугоплавких неметалічних з'єднань, пов'язана з наявністю жорстких спрямованих ковалентних зв'язків, визначає низьку концентрацію і рухливість дефектів ґрат. Цей факт затрудняє протікання процесів масопереносу і ущільнення при твердофазному спіканні.

Враховуючи це, перед пресуванням в кераміку вводять добавки, що активують спікання, або проводять фізичне активування (використовують

ультрадисперсні порошки, обробляють їх вибухом для збільшення дефектності, видаляють з поверхні в ологуі оксидні шари і так далі).

Метод гарячого пресування дозволяє отримувати вироби досить простої форми і відносно невеликих розмірів. Отримувати вироби складної форми з високою щільністю можна методом гарячого ізостатичного пресування. Матеріали, отримані методами звичайного і ізостатичного гарячого пресування, близькі за своїми властивостями.

Використовуючи метод активованого спікання вдається спекти відформовані вироби з SiC до щільності понад 90% без додатка тиску. Так отримують матеріали на основі SiC з добавками бору, вуглецю і алюмінію. Завдяки цим добавкам за рахунок утворення дифузійного шару на поверхні часток, їх консолідації і укрупнення при зернограничній дифузії відбувається збільшення площі міжчасткових контактів і усадка.

Для отримання виробів з карбіду кремнію також широко використовується метод реакційного спікання, який дозволяє проводити процес при нижчих температурах і отримувати вироби складної форми. Для отримання так званого "самов'язаного" карбіду кремнію проводять спікання пресувань з SiC і вуглецю у присутності кремнію. При цьому відбувається утворення вторинного SiC і перекристалізація SiC через кремнієвий розплав. У результаті утворюються безпористі матеріали, 5-15% вільного кремнію, що містять, в карбідокремнієвій матриці. Методом реакційного спікання отримують також кераміку з SiC, сформовану литвом під тиском. При цьому шихту на основі кремнію і інших речовин змішують з розплавленим легкоплавким органічним єднальним (парафіном) до отримання шпикерної маси, з якої потім відливають під тиском заготовки. Потім виріб поміщають в навултерожуюче середовище, в якому спочатку роблять відгін легкоплавкого єднального, а потім наскрізне насичення заготовки вуглецем при температурі 1100°C. В результаті реакційного спікання утворюються частки карбіду кремнію, які поступово заповнюють початкові пори. Потім слідує спікання

при температурі 1300°C. Реакційне спікання є економічним процесом завдяки застосуванню недорогого термічного устаткування, температура спікання знижується з 1600–2000°C до 1100–1300°C.

Метод реакційного спікання використовується у виробництві нагрівальних елементів з карбіду кремнію. Електронагрівні опори з карбіду кремнію є так званими термісторами, тобто матеріали, що міняють свій опір під впливом нагріву або охолодження. Чорний карбід кремнію має високий опір при кімнатній температурі і негативний температурний коефіцієнт опору. Зелений карбід кремнію має низький початковий опір і слабонегативний температурний коефіцієнт, що переходить в позитивний при температурах 500–800°C.

Карбідокремнієві нагрівальні елементи (КНЕ) зазвичай є стрижнем або трубкою, що має середню робочу частину з відносно високим електричним опором (гаряча зона) і вивідні (холодні) кінці з нижчим електроопором, які не нагріваються в процесі експлуатації печі. Такі вивідні кінці потрібні для надійного контакту з живлячою електромережею, а також для оберігання від руйнування стінок печі, в які укладають нагрівальні елементи.

Матеріали на основі карбіду кремнію почали застосовуватися значно раніше, ніж матеріали на основі Si_3N_4 , AlN , B_4C і BN . Вже в 20-і роки використовувалися карбідокремнієві вогнетривки на зв'язці з діоксиду кремнію (90% SiC + 10% SiO_2), а в 50-і роки з карбіду кремнію на нитридокремнієвій зв'язці (75% SiC + 25% Si_3N_4) виготовляли сопла ракет. Нині кераміка на основі карбіду кремнію застосовується для виготовлення кілець ущільнювачів для насосів, компресорів, змішувачів, підшипників і гільз для валів, дозуючої і регулюючої арматури для корозійних і абразивних середовищ, деталей двигунів, металопроводов для рідких металів. Розроблені нові композиційні матеріали з карбідокремнієвою матрицею. Вони використовуються в різних областях, наприклад в літакобудуванні і в космонавтиці.

1.2 Кераміка на основі B_4C

B_4C – єдине з'єднання бору з вуглецем. Чорні блискучі кристали, щільність $2,52 \text{ г/см}^3$, температура плавлення 2360°C . На повітрі карбід бору стійкий до 1000°C , не реагує з кислотами, але розкладається лугами. По твердості B_4C ($H_v=49\text{ГПа}$) поступається лише алмазу і боразону.

Порошок B_4C отримують прямим синтезом елементів або відновленням оксиду бору B_2O_3 вуглецем в електропечі при температурі вище 2000°C . Вироби з B_4C виготовляють методом гарячого пресування в графітових прес-формах при температурі 2200°C , при цьому випресовку виробів з прес-форм проводять при температурі 700°C .

Кераміка з B_4C має наступний рівень механічних характеристик: $\sigma_{\text{вг}}$ до 340ГПа , K_{1c} до $4,5\text{МПа}\sqrt{\text{м}}^{1/2}$. Міцність кераміки з B_4C на повітрі при температурах вище 800°C поступово знижується, а при 1200°C B_4C практично повністю розтріскується. У інертному середовищі міцність і тріщиностійкість гарячепресованого карбіду бору змінюється трохи до 1200°C .

Гарячим пресуванням з B_4C виготовляють волоки для волочіння дроти, різальні кромки різців і так далі. Карбід бору не утворює гострих різальних ребер при зносі і, отже, не може використовуватися як абразив, окрім порошку для полірування. Абразивоструйні форсунки з B_4C широко використовуються в суднобудуванні для очищення поверхонь перед фарбуванням, в машинобудівній промисловості для обробки відливань і зварних з'єднань, в електронній промисловості для обробок поверхні кінескопів. B_4C використовується також в ядерній техніці як нейтронопоглинаючий матеріал.

1.3 Використання високотемпературної кераміки в кольоровій металургії

Керамічні труби мають високу зносостійкість, пропускну здатність. Застосовують такі труби при транспортуванні гідросумішей підвищеної абразивності в основному на гірничозбагачувальних комбінатах кольорової металургії.

Залежно від хімічного складу розрізняють оксидну, карбідну, нітридну, силіцидну та інші типи керамік. Оксидна кераміка характеризується високим питомим електричним опором (10^{-10} Ом см), межею міцності на стиск до 5 ГПа, стійкістю в окисних середовищах у широкому інтервалі температур; деякі види — високотемпературною надпровідністю (наприклад, ітрій-барієва кераміка, кераміка на основі вісмуту або ртуті, пніктогенна та ін.), а також високою вогнетривкістю.

З алюмосилікатної кераміки виготовляють посуд, деталі і футеровку коксових і мартенівських печей, ракет, космічних апаратів і ядерних реакторів, носії для каталізаторів, корпуси галогенних ламп, кісткові імплантати, деталі радіоапаратури та багато чого іншого.

Кварцова кераміка має високу термічну й радіаційну стійкість, радіопрозорість, високу кислотостійкість і вогнетривкість. Застосовують у виробництві радіотехнічних деталей, теплообмінників, вогнетривів, ізоляторів авто- і авіасвічок та ін.

Кераміка на основі TiO_2 , титанатів і цирконатів Ba, Sr, Pb, а також кераміка на основі ніобатів і танталатів Pb, Ba, K і Na. Така кераміка характеризується високим електричним опором, високою діелектричною проникністю і застосовується в електроніці і радіотехніці.

Кераміка на основі MgO одержують із магнезиту, доломіту, вапняку, хромомагнезиту, синтетичного MgO. Кераміка із чистого MgO

використовується для виробництва ізоляторів МГД генераторів, ілюмінаторів літальних апаратів, як носії для каталізаторів.

Шпінельна кераміка на основі феритів головним чином Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Zn. Має, як правило, феромагнітні властивості і здатна утворювати тверді розчини заміщення. Застосовують таку кераміку для виготовлення магнітопроводів, сердечників котушок та ін. деталей у пристроях пам'яті тощо.

Карбідну кераміку використовують як конструкційні матеріали, вогнетривів, для виготовлення високотемпературних нагрівачів електричних печей і інструментів у металообробній промисловості (кераміка на основі карбідів Ti, Nb, W).

Керамічні нітридні матеріали застосовують для виготовлення інструментів у металообробній промисловості, тиглів для плавки деяких напівпровідникових матеріалів, НВЧ ізоляторів та ін.

Серед силіцидної кераміки найпоширенішою є кераміка з MoSi_2 . Вона характеризується малим електричним опором (170–200 мкОм·см), стійкістю в окисних середовищах (до 1650°C), розплавах металів і солей. Виготовляється спіканням порошку MoSi_2 з добавками Y_2O_3 та ін. оксидів. Застосовують для виготовлення електронагрівників, що працюють в окисних середовищах.

2 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КИСНЕВОЇ КЕРАМІКИ

2.1 Характеристики алюмінію і його з'єднань

Алюміній є елементом третього періоду III групи періодичної системи і має електронну конфігурацію $3s^2 3p^1$. У з'єднання з киснем алюміній, за рідкісним виключенням, знаходиться в мрі окислення +3, і має координаційні числа 4, 5 (рідко) і 6. [18; 19] Електронну структуру 6-ти координаційного октаедричного атома алюмінію зручно описувати в термінах молекулярних орбіталей. На рис. 2.1 приведена якісна схема молекулярних орбіталей для алюмінію, оточеного шістьма атомами кисню, наприклад, для іона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Атом алюмінію має наступний набір орбіталей: $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$. Атоми кисню розташовуються по осях x , y , і z . Три орбіталі $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ розташовані в просторі між осями координат, тому і не перекриватимуться з sp^3 орбіталями кисню і своєї енергії не змінять (орбіталі T_{2g}).

Орбіталь $3s$ перекриватиметься з шістьма орбіталями кисню, даючи ту, що зв'язує і розпушує орбіталі A_{1g} та A_{1g}^* . Зв'язуюча орбіталь A_{1g} матиме 6 максимумів електронної щільності у напрямку до лігандам. Орбіталі $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ перекриватимуться з відповідними по напрямку орбіталями кисню, даючи три що зв'язують і три розпушуючі орбіталі T_{1g} та T_{1g}^* . Нарешті, орбіталі $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ даватимуть дві що зв'язують і дві розпушуючих орбіталі E_g та E_g^* . Всього в системі 12 електронів, які заповнюють усі зв'язуючі орбіталі. Взаємодія орбіталей кисню з d -орбіталями буде трохи, оскільки вони розташовані далеко один від одного на енергетичній шкалі. Це означає, що основний вклад в E_g орбіталі вносять орбіталі кисню, а участь d -рівня невелике. Якщо нехтувати вкладом d -рівня, кратність зв'язку Al-O можна вважати рівною $2/3$.

Тетраедрично оточений атом алюмінію зручніше описувати в термінах sp^3 -гібридизація. В даному випадку s та p орбіталі близькі по енергії і активно беруть участь в утворенні зв'язків. Кисень в з'єднаннях з алюмінієм знаходиться в sp^3 -гібридизація, тому d -зв'язування між киснем і алюмінієм не відбувається [2].

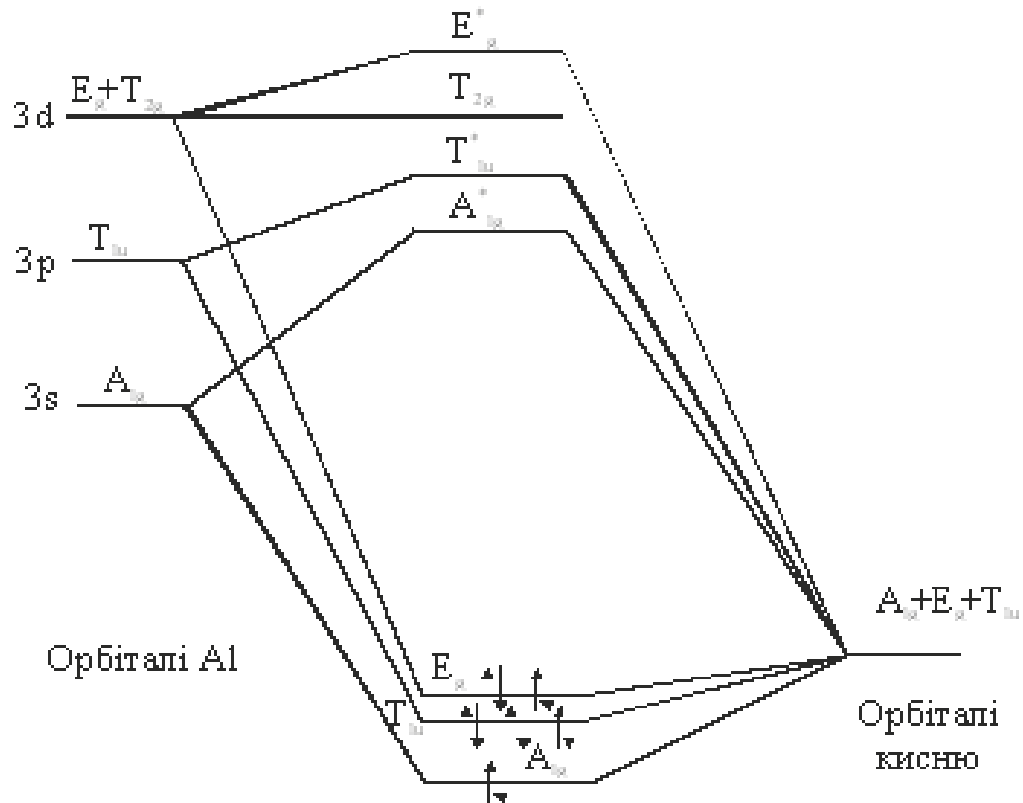


Рисунок 2.1 - Схема молекулярних орбіталей іона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Алюміній утворює велике число оксидів і гідроксидів. Більшість з них отримані в індивідуальному виді, і для них визначені кристалічні структури і фізико-хімічні властивості. Інші оксиди і гідроксиди утворюються у виді, що погано закристалізовувався або аморфному, і їх структура потребує уточнення. Особливо це стосується перехідних оксидів алюмінію, гідроксидів, що утворюються при дегідратації, і оксогідроксидів алюмінію. Багато фаз мають нестехіометричний склад і існують в безлічі модифікацій з різною мікроморфологією. Нині питання про точну кількість і індивідуальність окремих фаз в системі $Al_2O_3-H_2O$ залишається до кінця не

вирішеним. Так само зустрічається деяка термінологічна плутанина в назвах фаз [19].

Оксиди і гідроксиди алюмінію, що описані в літературі [4 - 8], систематизовані в таблиці 2.1.

Параметри кристалічних осередків для фаз з відомою структурою приведені на основі даних ICSD [4]. У таблиці так само приведені аморфні оксиди і гідроксиди алюмінію і кристалічні фази з невідомою структурою, згадані в [5].

Таблиця 2.1 – Відомі оксиди і гідроксиди алюмінію

Найменування і формула	Кристалічна система (сингонія)	Просторова група	Параметри ґрат, Å
1	2	3	4
α -Al(OH) ₃ , байєрит	Моноклінна	P121/a1	a=5.062(1), b=8.671(2), c=4.713(1), 90., α =90.27(3)
β -Al(OH) ₃ , нордстрандит	Триклинна	P-1	a=8.752(9), b=5.069(5), c=10.244(13) α =109.326(88), β =97.662(95), γ =88.340(84)
γ -Al(OH) ₃ , гібсит	Моноклінна	P121/n1	a=8.68, b=5.07, c=9.72, α =94,57
γ -Al(OH) ₃ , дойелит	Триклинна	P-1	a=4.9997(8), b=5.1681(6), c=4.9832(6), α =97.44(1), β =118.69(1), γ =104.66(1)
Al(OH) ₃ *	Орторомбічна	P b c a	a=8.685, b=5.052, c=9.495
Al ₂ O ₃ – xH ₂ O,гель,	Аморфний		

Продовження табл. 2.1

1	2	3	4
α -AlOОН, діаспор	Орторомбічна	P b n m	a=4,01, b=9,43, c=2,846
γ -AlOОН, бемит	Орторомбічна	C m c m	a=2,85-2,87, b=12,1-12,3, c=3,68-3,76
δ -AlOОН*	Орторомбічна	P 21 n m	a=4.7134(1), b=4.2241(1), c=2.83252(8)
(Al ₂ O ₃) ₅ - H ₂ O, тодит	Гексагональна	P 6 3 m c	a=5.575, c=8.761
(H ₂ O) ₂ Al ₂₂ O ₃₄	Гексагональна	P 63/mmc	a=5.600(1), c=22.702(1)
α -Al ₂ O ₃ , корунд	Ромбоедрична, гексагональна	R-3 c	a=4.76, c=13,00
γ -Al ₂ O ₃	Тетрагон. Кубічна	I 41/a m d F d 3 m	a=5.63, c=7.86. a=7,73-8,60
γ -Al ₂ O ₃ , щільна, стаб. LiO ₂	Кубічна	-	a=7.90
δ -Al ₂ O ₃	Тетрагон	P -4 m 2	a=5.599(10), c=23.657(50)
η -Al ₂ O ₃	Кубічна	F d 3 m	a=7.914(2)
θ -Al ₂ O ₃	Моноклінна	C 2 / m	a=11.8, b=2.9, c=5.62, α =103,8
κ -Al ₂ O ₃	Моноклінна або гексагональна	-	-
κ -Al ₂ O ₃	Тетрагон	P n a 21	a=4.8340(1), c=8.3096(2), 8.9353(2)
κ -Al ₂ O ₃ (χ)	Гексагональна	P 63 m c	a=5.544(1), c=9.024(1)
ρ -Al ₂ O ₃	Аморфний	-	-
χ -Al ₂ O ₃	Кубічна	F m -3 m	a=3,95
χ -Al ₂ O ₃	Аморфний	-	-

* - утворюється при високому (20 - 30 ГПа) тиску.

Буквені позначення модифікацій оксидів і гідроксидів алюмінію ґрунтуються на системі, описаній в [19], коли ромбічні форми, такі як гібсит або беміт мають позначення γ , а гексагональні форми, байерит, діаспор і корунд мають позначення α .

Схема перетворень оксидів і гідроксидів алюмінію при нагріванні в різних умовах приведена на рис. 2.2.

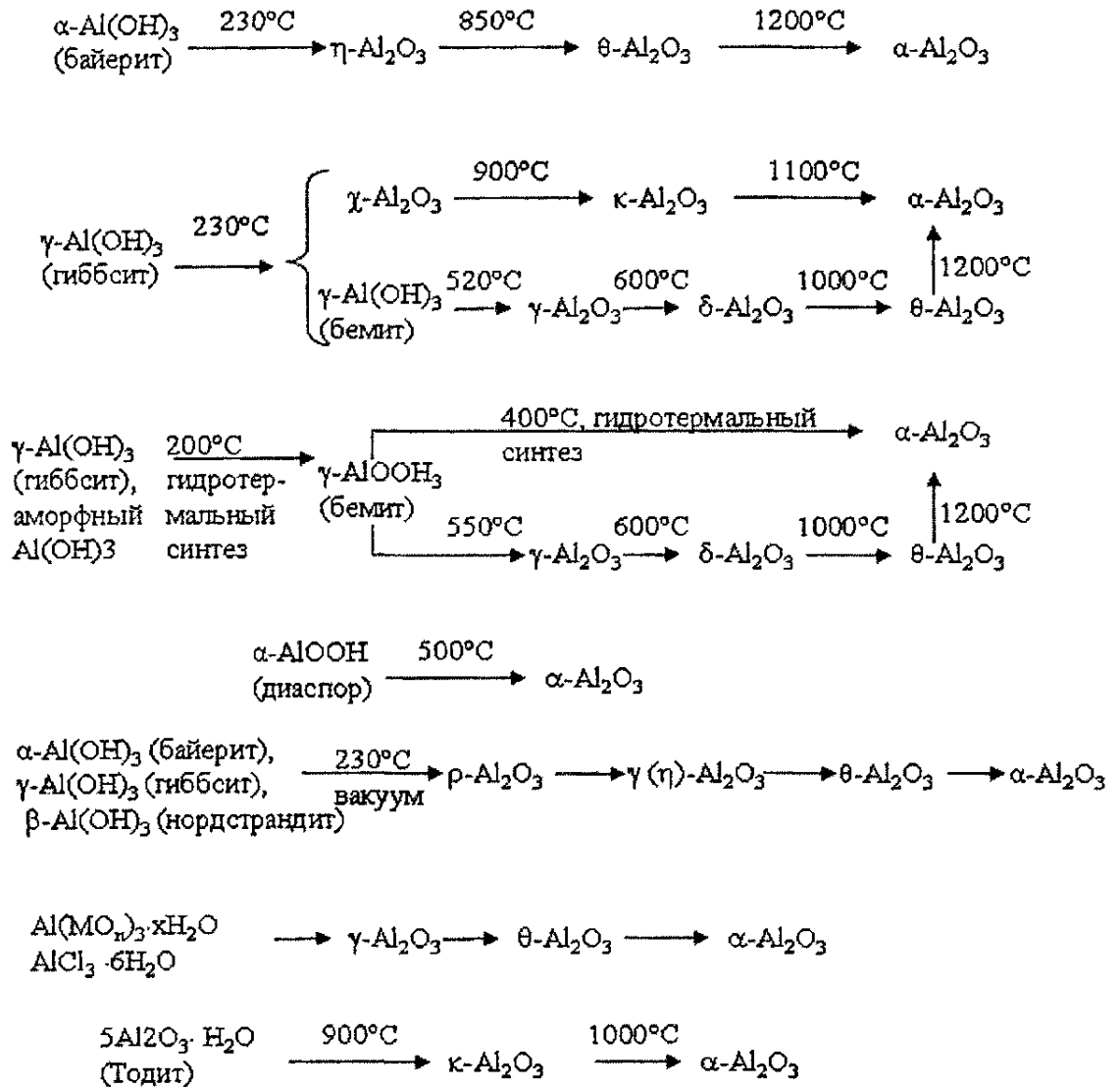
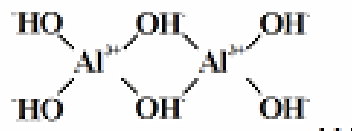


Рисунок 2.2 - Схема взаємних перетворень оксидів і гідроксидів алюмінію

Схема складена на основі даних [6; 18], і доповнена даними з робіт [7; 30]. Відмітимо, що перетворення, вказані на схемі, залежать від передісторії зразка, зокрема, від домішкового складу і дисперсності.

2.2 Механізм термічного розкладання гідроксидів алюмінію

Перетворення гідроксиду на беміт у відбувається наступним чином - спочатку утворюються нескінченні ланцюги типу:



які з'єднуючись попарно, утворюють тривимірну структуру беміту. В процесі перетворення $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH})$ виділяється вода і перерозподіляються катіони алюмінію [45].

Розглянемо більш детально механізм фазового переходу гідроксид алюмінію - беміт. Первинний кристал гідроксиду алюмінію складається з агрегованих первинних часток. У кожній первинній частці ланцюжка Н-зв'язків складають площини, що пронизують первинний кристал від верху до низу. Оскільки кристал $\text{Al}(\text{OH})_3$ має поворотну вісь симетрії шостого порядку, площини Н-пов'язаних гідроксидів можуть розташовуватися по трьох напрямках, під кутом 60° один одному, уздовж осі С (рис. 2.3) [46].

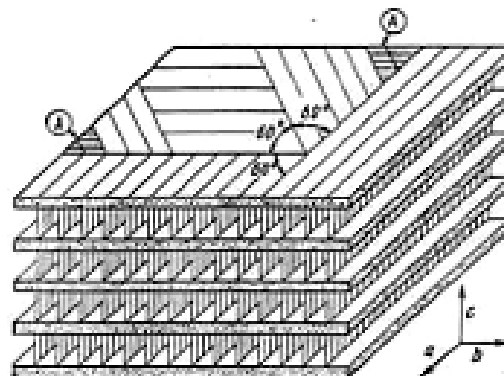


Рисунок 2.3 - Фрагмент первинного кристала гідроксиду алюмінію

Ще однією особливістю кристала $Al(OH)_3$ являється те, що в ньому є області з відносно малою енергією зв'язку між атомами ґрат. З кристалохімічних даних [47] відомо, що катіони одного пакету гідроксиду алюмінію розташовані точно над катіонами алюмінію пакету, що пролягає нижче, і так далі. Таким чином, при уявному розтині кристала гідроксиду алюмінію площинами, паралельними осі С, на відстані, рівному радіусу аніона кисню між сичними площинами (рис. 2.4) можна бачити, що площини 2-2 і 3-3 щільно заселені катіонами алюмінію, а площини 1-1 проходять через незаселені катіонні вакансії. Площини 1-1 (рис. 2.4) можуть проходити по трьох напрямках, які співпадають з можливими трьома напрямками площин Н- пов'язаних гідроксидів I, II и III.

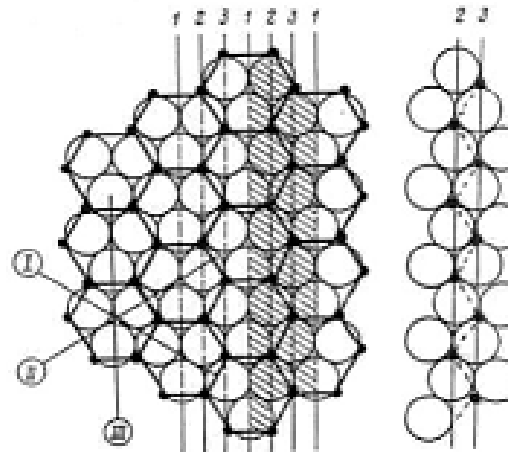
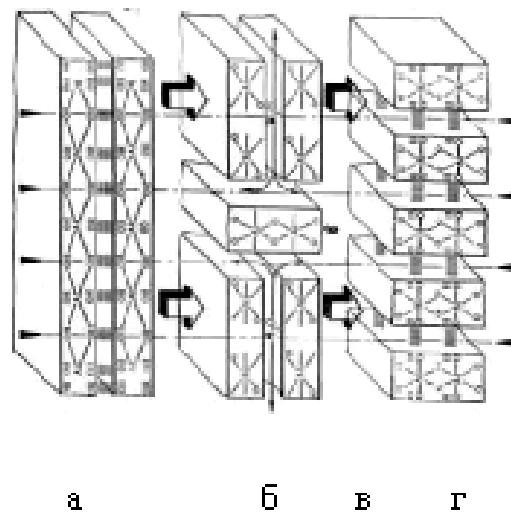


Рисунок 2.4 - Фрагмент одного пакету гідроксиду алюмінію

З цих позицій процес термічного розкладання гідроксиду алюмінію протікатиме таким чином OH - групи, пов'язані H - зв'язком віддалятимуться з твердого тіла при нижчих температурах, ніж вільні гідроксиди [48]. В процесі видалення H - пов'язаних гідроксидів, пакети $Al(OH)_3$ наближатимуться один до одного, утворюючи зрештою зв'язок $Al-O-Al$. Зниження структури відбуватиметься по напрямках H - зв'язків (рис. 2.5). Враховуючи енергетику кристала $Al(OH)_3$ можна вважати, що термічна дія приведе до розлому аніонної структури гідроксиду алюмінію,

причому розломи повинні проходити по найбільш слабких місцях в кристалі - по площинах 1-1 незаселених катіонних вакансій. Структура виділена двома сусідніми паралельними розломами (на рис. 2.4 заштриховано і винесено окремо) відповідає грані (010) одиничного пакету беміту.

Вода, що виділяється при дегідратації може бути видалена через бічні грані первинного кристала і розломи анісної структури (рис. 2.5). Зазвичай кристали гідроксидів алюмінію мають досить великі (мікронні) розміри, тому велика частина води віддалятиметься через розломи кристалічної структури. На поверхні цього розлому знаходяться аніони кисню, що не компенсуються по заряду, і катіони алюмінію, які при взаємодії з водою, що виділяється, приведуть до утворення гідроксильного покриття беміту. Далі, між пакетами беміту виникають міжпакетні Н- зв'язки.



- а - початковий кристал гідроксиду; б - структура, що утворилася після двох паралельних розломів по площинах >>> під дією температури і виділення води; в - фрагмент початку утворення пакету беміту;
г - утворення Н- зв'язків і формування кристала беміту

Рисунок 2.5 - Схема перетворення гідроксиду алюмінію в беміт при термічній обробці

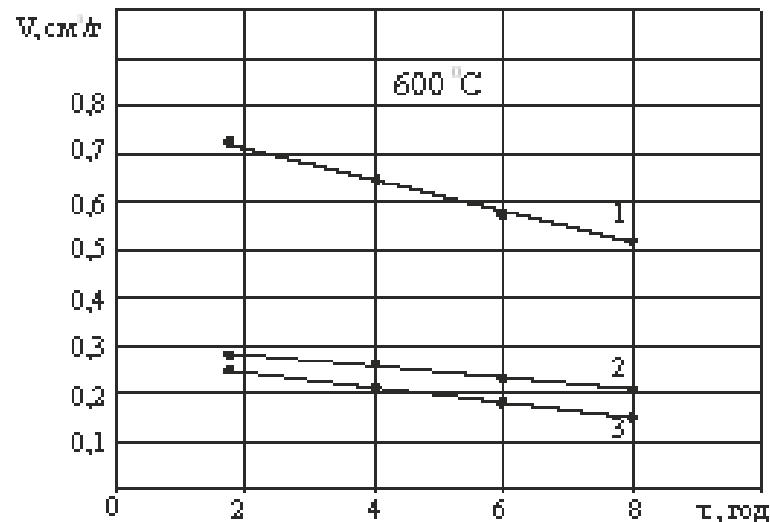
З розглянутого процесу дегідроксилювання гідроксидів алюмінію і утворення структури беміту виходить, що катіони алюмінію не змінюють свого положення, тоді як аніонна структура зазнає значні зміни.

Експериментальні дані показують, що $Al(OH)_3$ при обробці на повітрі ніколи повністю не переходить в беміт [49]. При цьому в більшій або меншій кількості завжди утворюється оксид алюмінію. При розгляді кристала гідроксиду алюмінію з позицій існування площин з незаселеними катіонними вакансіями і утворення спрямованих міжшарових H- зв'язків можна укласти, що в кристалі знайдуться області, в яких площини 1-1 при зміні напрямку утворюватимуть фрагменти А (рис. 2.5), розміри яких занадто малі для того, щоб утворити первинний кристал беміту. Крім того, як було розглянуто вище, первинний кристал $Al(OH)_3$ складається з окремих блоків, сполучених між собою зшиваннями, які мають будову відмінну від кристалічного [50]. З цих фрагментів при термообробці $Al(OH)_3$ відразу утворюватиметься оксид алюмінію. Цим можна пояснити факти, що в дуже тонких порошках байериту і гідраргіліту беміт взагалі не утворюється [51].

Для пояснення природи пористої структури оксиду алюмінію, необхідно розглянути диференціальні характеристики розподілу об'ємів пор по радіусах. У роботі [51] для виміру розподілу пор по їх радіусах був використаний метод низькотемпературної адсорбції азоту. Досліджувався три інтервали радіусів пор: 10-20 Å, 20-50 Å і 50-100 Å. У перший інтервал входять мікропори, в другій - мікро і мезо або перехідні пори, в третій - тільки мезопори.

Для дослідження впливу часу термообробки на текстуру оксиду алюмінію були використовувалися зразки, отримані прожаренням початкового беміту при температурі 500, 600, 700 і 800 °С. Кожен зразок піддавався прожаренню 2, 4, 6 і 8 годин. Для прикладу приведена зміна об'ємів пор для зразка прожареного при температурі 600 °С протягом 2-8 годин (рис. 2.6).

Отримані дані свідчили про те, що прожарення Al_2O_3 проводить до лінійного пропорційного зменшення як загального об'єму пор, так і об'ємів пор у виділених інтервалах. Чим більше час прожарення, тим менше об'єм пор.



- 1 - зміна загального об'єму пор; 2 - зміна об'єму пор з радіусами 50-100 Å;
3 - зміна об'єму пор з радіусами 20-50 Å

Рисунок 2.6 - Вплив часу термообробки при 600 °C на пористу структуру оксиду алюмінію:

З приведених цифр виходить, що велика зміна величини питомої поверхні пов'язана з ліквідацією щілиновидних мікропор.

В процесі термообробки беміту відбувається трансформація його первинних кристалів в первинні кристали оксиду алюмінію (рис. 21.7) [51]. Вторинні кристали беміту при цьому руйнуються.

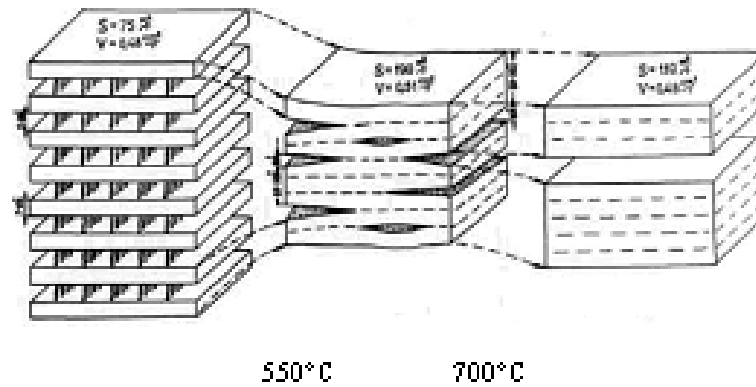


Рисунок 2.7 - Зміна характеристик текстур беміту при його переході до низько- і високотемпературного $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Утворення вторинного кристала оксиду алюмінію відбувається за рахунок зв'язування між собою первинних кристалів, що утворилися Al_2O_3 , і цей процес відбувається при дегідроксилюванні їх поверхні, внаслідок чого між ними утворюються зв'язки $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$. Ідеальна поверхня граней що дегідроксилюються (001) і (010) у оксидів алюмінію є рядами з аніонів кисню і катіонів алюмінію. Напрям цих рядів на гранях (001) і (010) перпендикулярно, що обумовлено будовою первинного кристала початкового беміту.

У реальних умовах однорідність поверхні Al_2O_3 порушується присутністю позагратчастиккатіонів алюмінію. В результаті цього первинні кристали Al_2O_3 утворюватимуть зв'язки $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ не по усій площині контакту між ними, а лише в певних точках. Збільшення температури прожарення приводить до подальшого дегідроксилювання поверхні, що сприяє утворенню нових зв'язків $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ у площині контакту первинних кристалів Al_2O_3 , що призводить до зміцнення вторинних кристалів.

Можна стверджувати, що первинні кристали оксиду алюмінію можуть об'єднуватися у вторинний кристал при ступлюванні однойменними або різнойменними гранями. При об'єднанні однойменними гранями - (001) з (001) чи (010) з (010) - кристалографічні осі кристалів, що об'єднуються,

паралельні. При об'єднанні по різнойменних гранях - (001) з (010) - кристалографічні осі перпендикулярні один одному. Грані (201) не беруть участь в створенні міжкристалічних зв'язків Al-O-Al.

З вище сказаного можна зробити висновок що існує два основні методи регулювання пористої структури оксиду алюмінію.

1. Збільшення часу прожарення - дозволяє зменшити загальний об'єм пор і їх середній радіус. При цьому відбувається пропорційне зменшення об'ємів пор усіх радіусів (рис. 2.7).

2. Збільшення температури прожарення - дозволяє зменшити об'єм пор 50 \AA і збільшити об'єм пор з радіусом зверху 50 \AA . Таким чином, після утворення оксиду алюмінію його пори з радіусом до 50 \AA можуть бути тільки зменшені в об'ємі, пори з радіусом зверху 50 \AA - як зменшені, так і збільшені.

При цьому слід мати на увазі, що збільшення температури прожарення може привести до значних змін фізико-хімічних властивостей оксиду алюмінію.

Для синтезу оксидів алюмінію із заданою текстурою вирішальне значення мають питання синтезу початкових гідроксидів з необхідними властивостями [51].

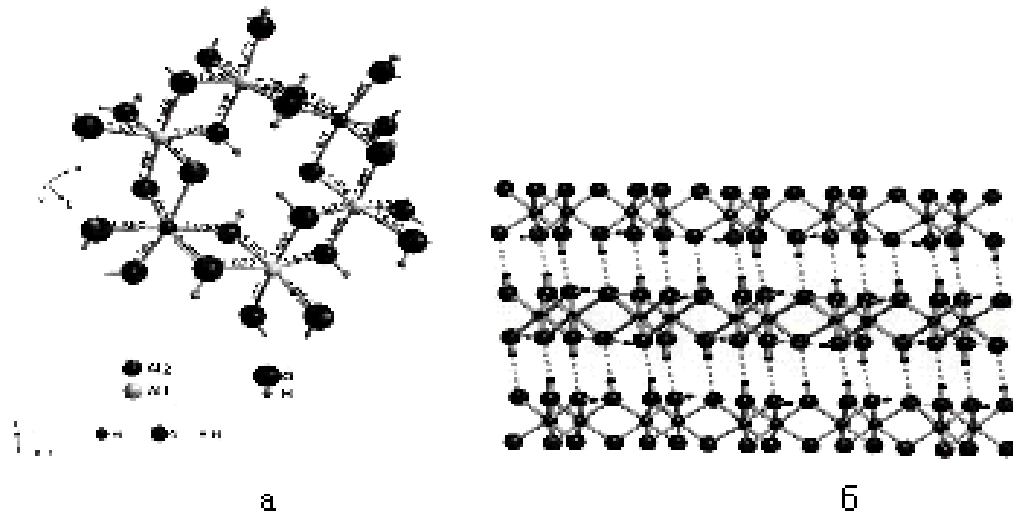
В результаті розгляду фазового переходу беміт - корунд і властивостей оксидів алюмінію як проміжних форм алюмо-кисневої системи, можна зробити висновок про те, що усі властивості оксиду алюмінію залежать від властивостей гідроксиду - попередника і від міри трансформації алюмо-кисневої системи по мірі проходження фазового переходу. Її властивості тісно пов'язані один з одним, і жодне з них не може бути змінено без зміни інших.

2.3 Структури і властивості гібситу, беміту, γ і α -глинозему

Серед різних оксидів і гідроксидів алюмінію найбільше значення мають гібсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, беміт $\gamma\text{-AlOOH}$, оксиди $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для класифікації гідроксидів і оксидів алюмінію найчастіше використовуються дані рентгенофазового аналізу.

Гібсит утворюється при осадженні з розчинів алюмінатів і є основною сировиною для виробництва алюмінію. Він має шарувату структуру з моноклінним елементарним осередком. У структурі гібситу присутні два типи октаедричних атомів алюмінію. Міжатомні відстані $\text{Al1} - \text{O}$ рівні 1,83; 1,91; 1,91; 1,92; 1,92 і 1,92 Å, відстані $\text{Al}_2 - \text{O}$: 1,86; 1,88; 1,89; 1,92; 1,93 і 1,95 Å (рис. 2.8а) [1]. Кожен атом кисню виявляється координаційно - пов'язаним з двома атомами алюмінію і одним атомом водню, утворюючи мостикові гідроксильні групи (ол- групи). Ол- групи зв'язують між собою алюмо-кисневі октаедри один з одним по ребрах, утворюючи трохи спотворені шестикутні шари (рис. 2.8б). В порівнянні з чотирьох - координаційним атомом кисню, який присутні в структурах беміту і корунду, трьох - координаційний кисень ол- групи дає менш міцне зв'язування алюмо-кисневих октаедрів. Це пояснює вищу лабільність структури гібситу в порівнянні з бемітом або корундом.



а - октаедри AlO_6 ; б - проекція структури гібситу уздовж осі b

Рисунок 2.8 - Структура гібситу

Пунктирною лінією позначені водневі зв'язки

Шари розташовані один над одним таким чином, що два промовці в міжшаровий простір атома кисню сусідніх шарів виявляється один навпроти одного. Всього в структурі гібситу присутні 6 нееквівалентних OH- груп, кожна з яких має симетрію C_1 . Три OH- групи утворюють водневий зв'язок, який орієнтований паралельно площини шару і утворюють короткий внутрішньшаровий водневий зв'язок, коли атом водню пов'язаний з акцепторним атомом кисню свого шару. Інші три OH- групи утворюють довший водневий зв'язок з атомами кисню сусіднього шару октаедрів. Водневий зв'язок, утворений цими групами, спрямований приблизно перпендикулярно площини шару (рис. 2.9) [1]. Довжини водневих зв'язків між шарами в структурі гібситу (відстань кисень - кисень) складають 3,14, 3,05 и 2,99 Å, довжини внутрішньшарових водневих зв'язків складають 2,89, 2,83 и 2,79 Å [1].

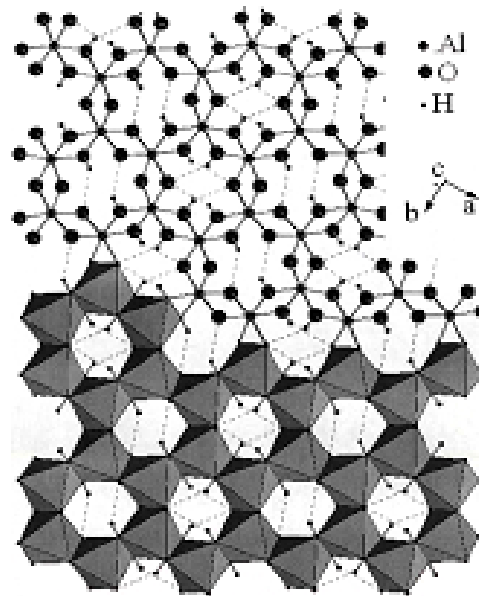


Рисунок 2.9 - Проекція шару гібситу уздовж осі c

Наявність в структурі гібситу шести нееквівалентних OH- груп відбивається в спектрах поглинання гібситу. Три OH- групи, що утворюють довгі і слабкіші водневі зв'язки між шарами, відповідають вищим частотам цих OH- груп. Інші OH- групи утворюють короткі і сильні внутрішнь шарові водневі зв'язки з нижчими частотами. Таким чином, в коливальних спектрах можна виділити дві серії смуг $\nu(\text{OH})$: високочастотна серія відповідатиме OH- групам з внутрішньшаровим водневим зв'язком, а низькочастотна серія - OH- групам з міжшаровим водневим зв'язком, всього 6 смуг (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Смуги поглинання в ІК- спектрах гібситу [2-5]

Частота, см^{-1}	Віднесення	Частота, см^{-1}	Віднесення
3660, 3670	-	1635	$\delta(\text{НОН})$
3617-3622	$\nu(\text{ОН})$ Міжшарові ОН- групи	1562 (слаб)	
3520 - 3529		1100	
3509 (при 12 К)		1059	
3413 - 3463	$\nu(\text{ОН})$ Внутр. шарові ОН- групи	1020 - 1204	$\delta(\text{ОН})$
3380 - 3395		958 - 969	
3351 - 3376		938, 940	
3283, 3300	-	914 - 915	$\gamma(\text{ОН})$
3096	-	860	А1-О
2927 (слаб.)	-	836, 838	
2825 (слаб.,широк.)	-	800, 802	
2356 (слаб.,широк.)	-	743 - 747	

Проте зазвичай в ІК- спектрах спостерігається 4-5 смуг, а шосту смугу на 3509 см^{-1} можна зафіксувати при зниженні температури зразка 12 К [2]. Окрім валентних коливань структурних ОН- груп на ІК- спектрах гібситу іноді спостерігаються смуги з частотами біля 3660 , 3300 і 3100 см^{-1} , які, мабуть, мають дефектну або поверхневу природу [3; 4]. У області низьких частот фіксуються смуги, що відносяться до деформаційних коливань ОН-груп, коливанням пов'язаної води, і коливанням алюмо-кисневого каркасу. Смуги, спостережувані в спектрах поглинання гібситу за різними літературними даними систематизовані в табл. 2.2.

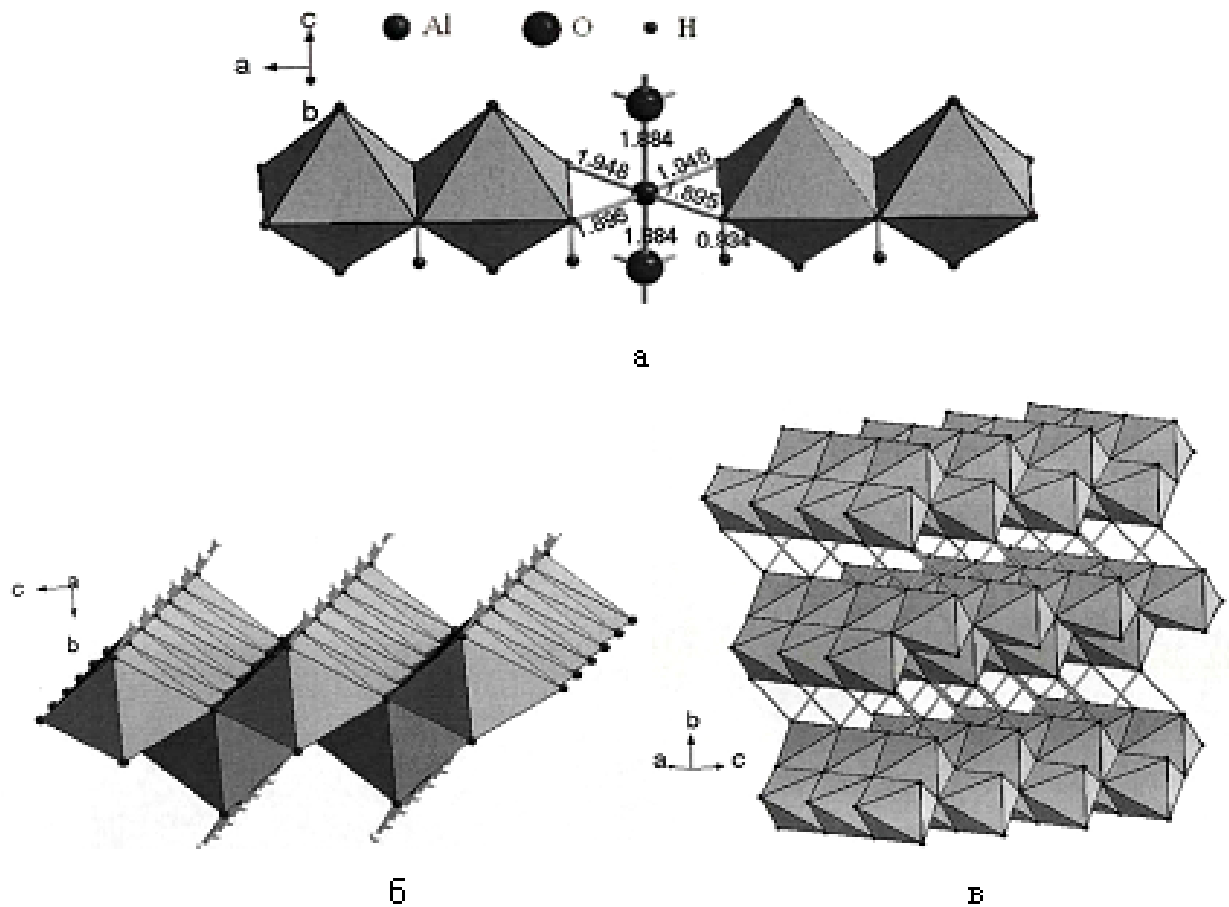
Беміт утворюється при гідролізі солей алюмінію в гарячих розчинах, при гідротермальній обробці гідроксидів алюмінію. Він є основним компонентом бокситових руд, які використовуються як сировина при виробництві оксиду алюмінію і металевого алюмінію. Зазвичай беміт знаходиться в дисперсній формі. Методом гідротермального зростання в градієнті температур в розчині K_2CO_3 були вирощені кристали беміту розміром до 2 мм [6].

Структура беміту має просторову групу $\text{C}_{2\text{cm}}$ з чотирма формульними одиницями осередок. Атоми кисню утворюють навколо атома алюмінію

спотворений октаедр (рис. 2.10 а) [7]. Відстані Al-O рівні $1,88 \text{ \AA}$; $1,96 \text{ \AA}$ и $1,95 \text{ \AA}$ (по два зв'язки кожного типу). Альомо-кисневі октаедри з'єднуються ребрами уздовж площини (101) і вершинами уздовж осі [001], утворюючи подвійні гофровані шари (рис. 2.10б).

Структуру шару можна представити як кубічну щільну упаковку атомів кисню, в половині октаедричних порожнеч яких знаходяться атоми алюмінію. У шарах зовнішній атом кисню координований з атомом водню і двома атомами алюмінію, утворюючи, як і в гібситі, оп- групи. У середині шару кожен атом кисню пов'язаний з чотирма атомами алюмінію.

ОН- групи, утворені зовнішніми атомами водню зв'язують алюмо-кисневі шари між собою за допомогою водневих зв'язків (рис. 2.10в). Довжина водневих зв'язків (відстань кисень-кисень) складає $1,7 \text{ \AA}$, відстань O-H рівно $0,93 \text{ \AA}$. Атоми водню, пов'язані з атомами кисню водневими зв'язками, утворюють зигзагоподібний ланцюг. У елементарному осередку беміту знаходиться вісім позицій, в яких можливе знаходження атомів водню із заселеністю $1/2$ [15]. Беміт з розмірами кристалів менше 5-10 нм часто називають псевдобемітом [8].



а - октаедри AlO_4 , б- подвійний алюмо-кисневий шар,
в - структура беміту, показані водневі зв'язки

Рисунок 2.10 - Структура беміту у поліедрах AlO_4

Проте, недавні дослідження показали, що псевдобеміт і беміт є однією фазою і відрізняються лише розмірами кристалів [9].

Теоретико-груповий аналіз передбачає вісім мод коливань зигзагоподібного ланцюга атомів водню, пов'язаних водневими зв'язками. У високочастотній області спектру поглинання беміту спостерігається характерний дублет в області $3090-3290\text{ см}^{-1}$, відповідний симетричній і антисиметричній моді валентних коливань цього ланцюга. При зменшенні розмірів кристалів беміту спостерігається невелике збільшення відстані між алюмо-кисневими шарами, що призводить до зрушення смуг поглинання у бік великих частот.

Деформаційні коливання ланцюга атомів водню дають

дві смуги поглинання в області 1050-1150 cm^{-1} . Крім того, в спектрах поглинання беміту спостерігається смуга в області 740 cm^{-1} , відповідна торсіонній моді коливань ланцюга атомів водню, коливання пов'язаної води і коливання алюмо-кисневого каркасу [10]. Смуги, спостережувані в спектрах поглинання беміту за різними літературними даними систематизовані в табл. 2.3.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворюється при розкладанні беміту при температурах 450-800 $^{\circ}\text{C}$. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ має грати тетрагона, які можна розглядати як дефектні грати шпінелі (рис. 2.11) [11].

Таблиця 2.3 –Смуги поглинання в ІК- спектрах беміту [3, 12-15]

Частота, cm^{-1}	Віднесення	Частота, cm^{-1}	Віднесення
3413, 3430	-	1034, 1036	-
3275-3297	$\nu_{\text{as}}\text{OH}$ (S8)	734-755	γOH (S ₆)
3090-3097	$\nu_{\text{s}}\text{OH}$ (S1)	742-775 (слаб.)	
2977, 2931, 2925	Органічні домішки	671 (слаб.)	Al-O
2090, 2099 (слаб.)	Составні частоти	610-657	
1970		572, 581	
1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	522-542	
1135-1162	$\delta S_{\text{as}}\text{OH}$ (S ₄)	482-492	
1066, 1081	$\delta_{\text{s}}\text{OH}$ (S ₂)		

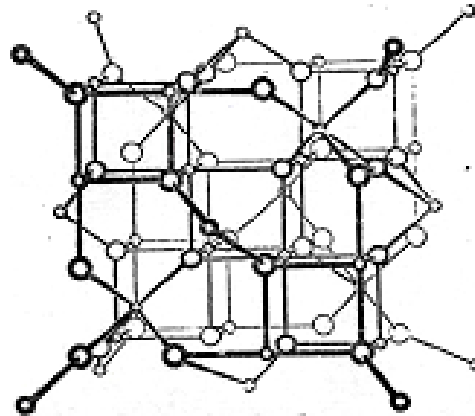


Рисунок 2.11 - Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ містить структурно пов'язану воду в кількості 1-3 %, яка стабілізує структуру шпінелі. Часто використовується кубічна модель структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, розглядається так само моноклінне спотворення ґрат [16]. Поліедри алюмінію правильні, відстань Al-O в октаедрах рівно $2,08\text{Å}$, у тетраедрах - $1,64\text{Å}$ (для кубічних ґрат з параметром $a = 8,08\text{Å}$).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ є єдиною модифікацією оксиду алюмінію, термодинамічно стійкою в усьому інтервалі температур. Структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведена на рис. 2.12. Атоми кисню утворюють щільну гексагональну упаковку, в октаедричних порожнечках якої впорядковано розташовуються атоми алюмінію. Таким чином, кожен атом алюмінію виявляється в оточенні шести атомів кисню, які утворюють спотворений октаедр. Відстані Al-O практично однакові і рівні $1,85\text{Å}$. Кожні два таких спотворених октаедра мають загальну грань, і кожна така пара пов'язана загальними ребрами з іншими парами, утворюючи шестичленні кільця. Кисень в такій структурі має координаційне число що дорівнює - 4 [17].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворюється при прожаренні оксидів, гідроксидів і солей алюмінію при температурах вище 1200°C . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду, має високу твердість і хімічну інертність - не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах. Природний корунд зазвичай

забарвлений в рубіновий або блакитний колір за рахунок домішки Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} [18; 19].

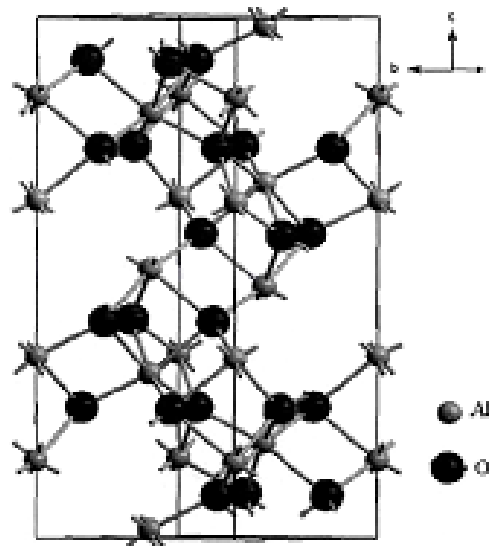


Рисунок 2.12 -Елементарний осередок корунду

Природний або штучний порошок корунду застосовується як абразивний матеріал. Для виготовлення абразивних кругів, в основному, використовується синтетичний електрокорунд. Промисловістю виробляється декілька різновидів електрокорунду. Найбільш поширений нормальний електрокорунд, зміст Al_2O_3 у якому складає 92-95%. Його отримують плавкою бокситів в суміші з антрацитом або коксом в дугових електропечах. Нормальний електрокорунд застосовують для обробки загостівель з високим опором до розриву.

Дуговою плавкою технічного глинозему отримують білий електрокорунд, що містить 98-99,3% Al_2O_3 . Зерна білого електрокорунду мають вищу твердість, ніж у нормального, і їх абразивна здатність вища. Хромистий електрокорунд містить 97-98% Al_2O_3 і 2% Cr_2O_3 . Добавка Cr_2O_3 підвищує механічну міцність зерен корунду і забезпечує вищу (на 20-30%) продуктивність при шліфуванні вуглецевої і конструкційної сталі на інтенсивних режимах роботи.

Монокорунд (93-97% Al_2O_3) отримують

кристалізацією з розплаву сульфїду алюмінію. Зерно монокорунду має високу механічну міцність і має хорошу здатність до сколювання, що дозволяє зберігати різальну здатність зерна в процесі роботи. Для виготовлення абразивних інструментів застосовується також сферокорунд, що складається з порожнистих сфер.

Основні фізичні властивості гібситу, беміту, γ - глинозему і α -глинозему приведені в табл. 2.4, [18; 20].

Таблиця 2.4 – Основні фізичні властивості гібситу, беміту, γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3

Характеристики	Гібсит	Беміт	γ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
Щільність г/см ³	2,35-2,42	3,01-3,06	3,29-3,42	3,92-4,02
Показник заломлення, n_0 и n_c	1,567- 1,587	1,640-1,646 1,654-1,661	1,69- 1,695	1,765- 1,759
Температура плавлення, К	-	-	-	2327±4
Стандартна ентальпія утворення, ккал/моль	-618,7	-471	-397	-400,5
Стандартна ентропія, ккал/(моль К)	33,5	23,15	12,7	12,17

2.4 Взаємні перетворення оксидів і гідроксидів алюмінію

Відомі декілька кристалічних модифікацій $Al(OH)_3$. Байерит (α), нордстрандит (β), дойелит чи триклинний гібсит (γ'), подібно до описаного моноклінного гібситу (γ), утворюють шаруваті структури з сітчастих шестикутних шарів, пов'язаних між собою водневими зв'язками. Відмінності між структурами полягають в способі упаковки шарів. Ці модифікації зустрічаються в природі у вигляді відповідних мінералів [18]. При тиску 20-30 ГПа утворюється орторомбічна модифікація $Al(OH)_3$, структура якого представлена восьмикутними шарами [21].

Гідроксиди алюмінію утворюються при нейтралізації солей алюмінію або алюмінатів. Фазовий склад осаду залежить від температури, рН, швидкості осадження і інших умов, часто утворюється суміш різних фаз.

Гібсит зазвичай утворюється при повільному осадженні з розчинів алюмінію двооксидом вуглецю при 30-75 °С. Збільшення швидкості осадження, зменшення температури або збільшення рН призводить до утворення байериту. Додавання приманок збільшує долю байериту при осадженні гідроксиду алюмінію з лужних розчинів. Осадження солей аміаком або лугами на холоді призводить до утворення аморфного гелю. Нордстрандит може утворюватися в результаті старіння гелю гідроксиду алюмінію в лужних розчинах. Збільшення температури, при якій виробляється осадження, може призводити до утворення беміту [19; 22].

У процесі зневоднювання і прожарювання структура гідроксидів алюмінію зазначають складних перетворень. Відбувається багаторазова перебудова кристалічних ґрат з виділенням води, ущільненням і зменшенням кількості формульних одиниць (Z) на елементарний осередок.

Хід термічного розкладання гібситу залежить від швидкості нагріву, тиску пари води, дисперсності початкового матеріалу і інших умов проведення експерименту. Типові криві розкладання гібситу представлені на рис. 2.13 [5] і рис. 2.14 [23].

Кількість і положення ендотермічних піків на термограмах залежить від умов проведення експерименту. Найчастіше спостерігається три ендотермічні піки, температурні значення яких складають за різними даними 180-220, 220-420 и 420-580 °С [3; 5; 23; 24].

Температурні інтервали протікання термoeffektів і відповідні їм зміни маси зразків свідчать, що на першій стадії дегідратації (180-220 °С) виділяється 0,4-0,5 молів води. Ендотермічний пік відповідає дегідратації поверхневих шарів гібситу з утворенням аморфного оксиду алюмінію χ -Al₂O₃. При атмосферному тиску вода, що виділяється з поверхневих шарів кристалів гібситу, легко віддаляється із зони реакції і не впливає на її подальше протікання.

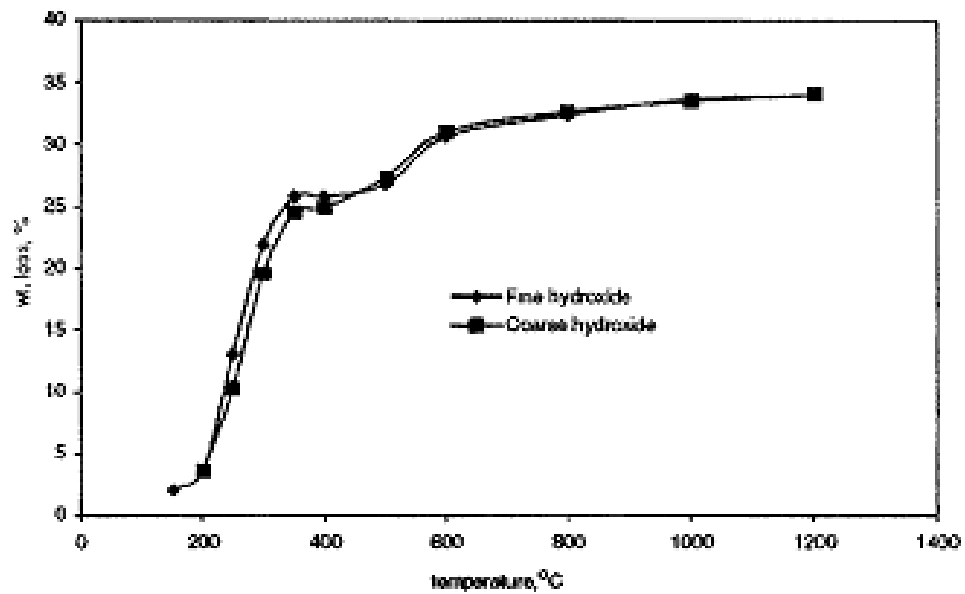


Рисунок 2.13 - Криві втрати ваги для гібситуз дрібним (1,5 мкм) і з великим (~100 мкм) розміром зерна при швидкості нагріву 20 °С/хв

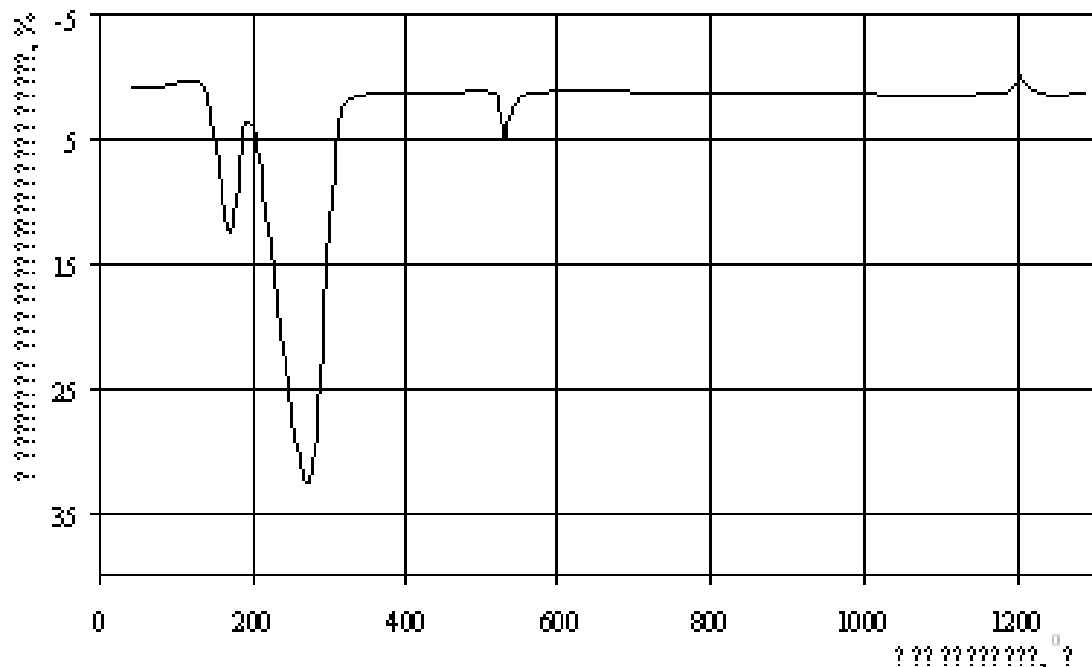


Рисунок 2.14 - Крива ДТА гібситу

На другій стадії (220-420 °С) виділяється 1,8...2,1 моля води. Ендотермічний пік відповідає дегідратації внутрішніх областей кристалів

гібситу. В результаті дегідратації усередині кристала, що розкладається, створюється підвищений тиск води і реакція йде в умовах, близьких до гідротермальних, що призводить до утворення беміту.

Ендотермічний пік при температурі порядку 420-580 °С відповідає розкладанню беміту. На третій стадії виділяється 0,3-0,5 молів води. Навіть при температурі до 1050 °С в структурі прожареного продукту зберігається до 0,2% води, що, знаходиться у вигляді гідроксильних груп (ОН)⁻.

Така інтерпретація спостережуваних ендотермічних ефектів підтверджується, зокрема, термічним для еманції аналізом використанням міток ²³²Th та ²²⁴Ra [24].

Зменшення розміру кристалів гібситу і їх механічна активація призводять до зменшення доли беміту в продукті розкладання гібситу. Збільшення швидкості нагріву також збільшує вихід χ -Al₂O₃, мабуть, внаслідок розтріскування кристалів при швидкій дегідратації їх внутрішніх областей. В результаті термічного розкладання порошку гібситу з розміром кристалів близько 1 мкм може бути отриманий χ -Al₂O₃ без домішки беміту [11].

При подальшому нагріванні гібситу перетворення що утворилися при температурах до 300 °С беміт і χ -Al₂O₃ протікають в різних, незалежних один від одного напрямках. Беміт при температурі 500-550 °С перетворюється на γ плінозем. Температура переходу залежить від міри кристалічності беміту. Добре кристалізований автоклавний або природний беміт дегідратується з ендотермічним піком при 540-550 °С. Беміт, що утворився при розкладанні гібситу на повітрі, характеризується декілька меншим значенням температури ендотермічного піку, зазвичай біля 510 °С. Для дрібнокристалічного беміту, наприклад отриманого золь-гель методом температура ендотермічного піку може знижуватися до 450 °С. Температури переходу беміту в гамма, тета і альфа фазу так само зменшуються із зменшенням розміру зерна [25; 26].

Що утворюється в результаті розкладання беміту γ глинозем потім перетворюється на δ -, θ - і α - глинозем. Температури, при яких відбуваються фазові переходи, залежать від передісторії зразка і його характеристик, домішки лужних металів збільшують температури переходів. У багатьох роботах δ - глинозем як проміжна фаза взагалі не згадується і говориться про прямий перехід з γ в θ - Al_2O_3 . Зважаючи на слабку кристалічність γ -, δ - і θ - глинозему їх рентгенограми характеризуються широкими рефlekсами, що накладаються, і високим фоном. Положення основних рефlekсів на рентгенограмах δ - глинозему близькі до положення ліній на рентгенограмах γ і θ - глинозему. Тому фіксувати присутність наявності δ - фази в суміші γ -, і θ - фаз скрутно. Утворення θ - глинозему відбувається при 800-900 °С [11].

γ -, δ - і θ - глинозем разом з іншими оксидами алюмінію, що утворюються при розкладанні різних гідроксидів і солей алюмінію і переходять при високотемпературному прогріванні в α - глинозем, називають загальним терміном перехідний глинозем. Структури перехідного глинозему засновані на щільних упаковках атомів кисню з впорядкованим розташуванням атомів алюмінію в октаедричних і тетраедрах порожнечках. Переходи між цими оксидами пов'язані з перерозподілом атомів алюмінію в порожнечках кисневої упаковки. Зважаючи на менш щільну упаковку і високу дисперсність вони хімічно активніші в порівнянні з α - Al_2O_3 . Термодинамічно усі вони є метастабільними по відношенню до великокристалічного α - глинозему. Проте, при збільшенні дисперсності відносна стабільність перехідного глинозему в порівнянні з α - глиноземом зростає, і γ глинозем з питомою поверхнею більш 100 м²/г стає термодинамічно стабільнішим, ніж і α - глинозем з такою ж питомою поверхнею (для кімнатної температури) [27]. Перехід з гіббсита в беміт, і далі в γ -, δ - и θ - глинозем відбуваються із збереженням форми часток і із спадкоємством кристалографічних осей. Механізм, що пояснює атомарну перебудову при дегідратації гібситу,

запропонований в роботі [28]. Згідно з цією роботою, утворення фази беміту відбувається шляхом розламування сітчастих шестикутних шарів гібситу по лініях, що проходять через отвори шестикутної сітки. В результаті утворюються зигзагоподібні ланцюжки з октаедрично-оточених атомів алюмінію. Зшиваючись між собою, зигзагоподібні ланцюжки різних шарів утворюють подвійні алюмо-кисневі шари, що становлять структуру беміту. Утворення γ глинозему відбувається шляхом зшивання подвійних гофрованих алюмо-кисневих шарів.

Утворення α - фази з перехідного глинозему вимагає перебудови аніонної підґратки, з чим пов'язана висока температура її утворення. Кінетика утворення α - глинозему описується рівнянням Аврамі-Єрофєєва для зародкоутворення - зростання [29]. Зазвичай як температура утворення α - Al_2O_3 з β - Al_2O_3 вказується 1200 °С, проте при цій температурі утворення α - фази йде з обмеженою швидкістю і сильно залежить від мікроструктури зразка і наявності домішок, κ - Al_2O_3 переходить в α - Al_2O_3 при 1000-1100 °С [30]. Дисперсність порошку знижує температуру переходу, наприклад, спресований порошок γ глинозему з розміром часток ~ 10 нм при 950 °С за 2 год. повністю перетворювався на α - Al_2O_3 [31]. Температура екзотермічного піку, відповідна утворенню α - Al_2O_3 з продуктів розкладання гібситу складає 1300-1400 °С. Сухий помел гібситуї додавання затравки α - Al_2O_3 дозволяє понизити температуру переходу 300-400 °С [32; 33]. Є повідомлення, що наявність домішки заліза, магнію в перехідному глиноземі, а так само присутність AlF_3 знижує температуру переходу до 900-950 °С [34; 35].

Оксогідроксид алюмінію ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), іменований тодітом, зустрічається в природі у вигляді мінералу акдалаїту [36]. Він може бути отриманий штучно у вигляді гексагональних пластинок або голочок шляхом автоклавної обробки беміту з невеликою кількістю мінералізатора. Його структура була досліджена японськими авторами [37; 38]. Кристали тодиту в

для дослідження структури в роботах [37; 38] були отримані гідратацією $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ у автоклаві при 20 МПа і 460 °С. Структурно тодит близький до $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ і при 900 °С відбувається його топотактичний перехід в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з продукту розкладання тодиту відбувається при 1000 °С [30].

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, що утворюється при розкладанні гібситу при нагріванні при 500-900 °С кристалізується з утворенням $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким чином, продукт розкладання гібситу при 700-900 °С є суміш γ , θ -, κ - і, можливо, δ -плизозему [18; 39; 40].

При розкладанні гідроксидів алюмінію у вакуумі при 230 °С утворюється гігроскопічний продукт, що іменується $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$. Він має аморфну структуру, на рентгенограмі він характеризується єдиним слабким і широким рефлексом в області кутів 29-67° (CuK α - випромінювання) [41]. При подальшому прогріванні $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходить в γ чи в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, залежно від того, який гідроксид використовувався як прекурсор [39].

Враховуючи на температурні інтервали існування, всі модифікації плизозему запропоновано об'єднати в низькотемпературні (зона існування нижче 600 °С) і високотемпературні (вище 600 °С) ряди:

- низькотемпературний (γ - ряд): χ , ρ , γ , η - Al_2O_3 ;
- високотемпературний (δ - ряд): δ , κ , θ , α - Al_2O_3 .

Модифікація $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – кінцева стійка високотемпературна форма оксиду алюмінію, що утворюється при прожарюванні вище 1200 °С.

На рис. 2.15 приведена узагальнена схема фазових переходів в гідроксидах і оксидах алюмінію, що відбуваються при термообробці [42]. Варто відмітити, що гібсит і байерит можуть розкладатися при термообробці по двох різних механізмах залежно від розміру кристалітів [20, 42].

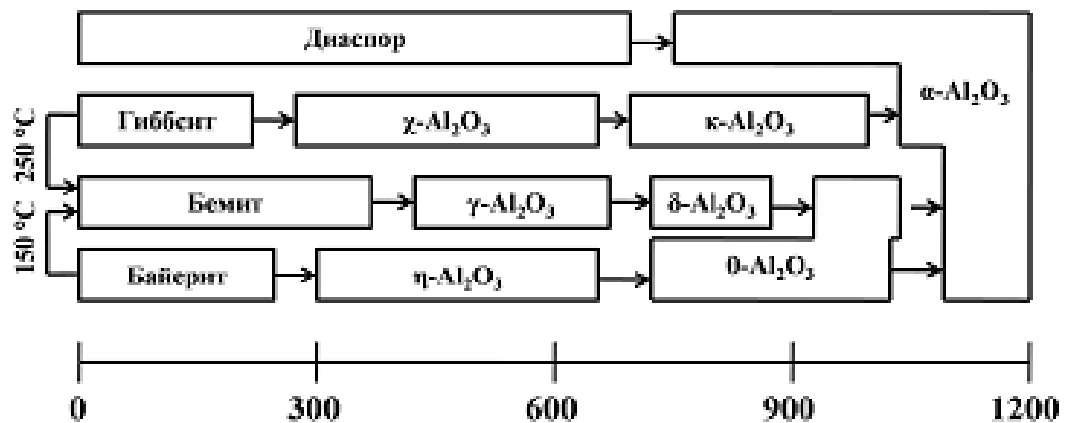


Рисунок 2.15 – Схема фазових переходів гідроксидів і оксидів алюмінію

Найбільш важливе значення при кальцинації мають γ і α - Al_2O_3 модифікації, що, в основному, і формують фазовий склад глинозему.

Гама- Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 . Модифікація може бути отримана тільки штучним шляхом. У природних умовах вона не виявлена. Має щільність від 3200 кг/м^3 (при $500 \text{ }^\circ\text{C}$) до 3700 кг/м^3 (при $950 \text{ }^\circ\text{C}$). Кристали мають кубічну сингонію. У кристалічній структурі γ - Al_2O_3 завжди міститься кристалізаційна вода у кількості більше 0,2% (мас.), яка є стабілізатором решітки γ - Al_2O_3 . Крім води, стабілізують структуру γ - Al_2O_3 катіони Na, Li, K, Cs, Rb, Ca, P, Sn.

Перехід $\gamma \Rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 може спостерігатися в широкому інтервалі температур з областю існування γ - Al_2O_3 від 600 до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гама- Al_2O_3 дуже активний, має значні гігроскопічні й каталітичні властивості. З підвищенням температури і тривалості високотемпературної витримки активність γ - Al_2O_3 знижується. Наприклад, при збільшенні температури прожарювання від 500 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, водопоглинення гама глинозему знижується з 21 до 4%.

Корунд, α - Al_2O_3 . Щільність 3900 - 4000 кг/м^3 , температура плавлення – $2050 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння - $3528 \text{ }^\circ\text{C}$, кристалізується в гексагональній системі. Вид симетрії кристалів – дитригонально-скаленоєдричний. Існують природні родовища корунду, а також природні прозорі дорогі цінні різновиди

корунду: лейкосапфір (безбарвний), рубін (червоний), сапфір (синій), топаз (жовтий), аметист (фіолетовий), смарагд (зелений) і інші.

Одержують корунд глибоким прожаренням (1800 °С), плавленням (≥ 2050 °С) чи перекристалізацією глинозему в гідротермальних умовах і температурах вище 400 °С.

2.5 Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні

Нагрівання гідроксиду алюмінію супроводжується зміною ряду його основних фізико-механічних і хімічних характеристик: механічної міцності, дисперсного складу і питомої поверхні, істинної щільності матеріалу, його фазового складу, гігроскопічності, абразивних властивостей і хімічної активності.

Крупність і чистота глинозему визначається розмірами часток вихідного гідроксиду алюмінію та вмістом домішок у ньому.

В умовах повільного рівномірного нагрівання (до 8 град/хв.) і відсутності механічних навантажень оксид алюмінію, що утворюється, ізоморфний стосовно вихідного гідроксиду, тобто продукти випалювання здатні зберігати форму вихідних кристалів. У результаті багаторазової перебудови кристалічних ґрат змінюється механічна міцність і питома поверхня глинозему (рис. 2.16).

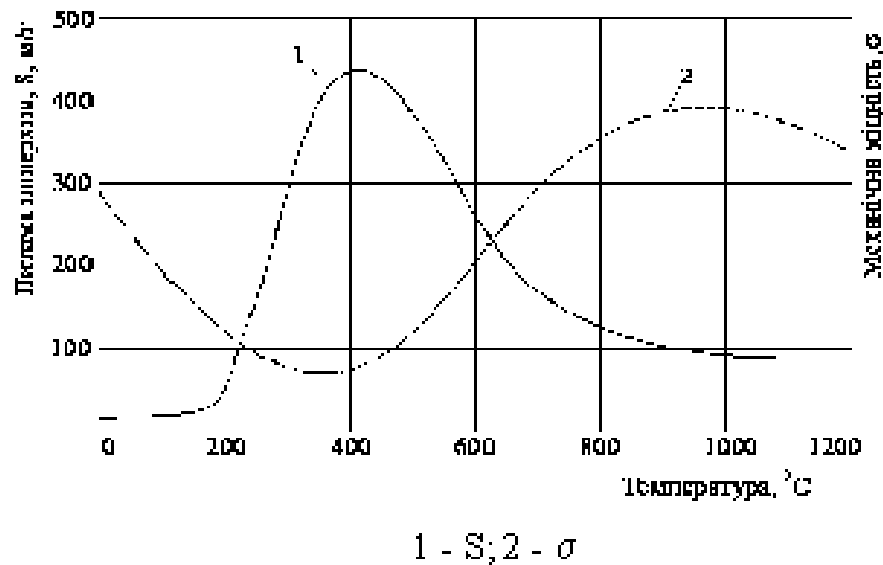


Рисунок 2.16 - Зміна питомої поверхні (S) і міцності (σ) зерен Al_2O_3 у процесі прожарювання

Різке зростання питомої поверхні починається при 250 °C, у період інтенсивного виділення основної частки підратної вологи і початку утворення метастабільних γ і $\chi-Al_2O_3$.

Ці явища приводять до зниження механічної міцності часток оксиду і супроводжуються появою деякої кількості дрібних фракцій. При завершенні дегідратації (500°C) питома поверхня зрештків знижується, а міцність зростає. Особливий вплив в низькотемпературній області має швидкість нагрівання. При її збільшенні може спостерігатися руйнування і диспергування часток гідроксиду алюмінію аж до повного руйнування за рахунок тиску пари води в об'ємі кристала.

Наступний етап зниження міцності глинозему спостерігається при температурі вище 1100°C, у період кристалізації $\alpha-Al_2O_3$.

Велике значення має гігроскопічність глинозему. За даними Т. А. Арлюк, вміст кристалогідратної води в глиноземі, отриманому при 1150-1250 °C і його гігроскопічність зворотно-пропорційні вмісту $\alpha-Al_2O_3$ у зразках, але, в основному, залежать від відкристалізованості проміжних модифікацій оксиду алюмінію (κ , θ , γ). Наприклад, кількість гігроскопічної води в

глиноземі, отриманому при 1250 °С, може зростати через 3-15 діб на 0-4% [23].

Крім того, існує модифікація β - Al_2O_3 , яку вірніше назвати хімічною сполукою з лужними чи лужноземельними оксидами. Модифікація β - Al_2O_3 має склад $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (де R – Na, K) чи $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (де M – Ca, Mg). Домішка оксиду натрію гальмує утворення α - Al_2O_3 , сприяє зниженню механічної міцності часток та їх переподібненню.

Для попереднього очищення гідроксиду алюмінію від Na_2O запропоновано застосовувати: багаторазове промивання; автоклавну перекристалізацію гідроксиду алюмінію при 200-250 °С для одержання беміту, промивання слабкими розчинами мінеральних кислот.

Використання цих методів дозволяє знизити вміст Na_2O у гідроксиді з 0,5 до 0,1%.

Характерно, що прожарювання гідроксиду алюмінію при 327-527 °С супроводжується зростанням його питомої поверхні до 400 м²/г та одночасним зниженням механічної міцності агрегатів майже в три рази.

До зниження механічної міцності і перездібнювання при кальцинації приводять органічні домішки, що присутні у гідроксиді алюмінію.

Присутність мінералізаторів, до яких відносять фтористі і хлористі сполуки алюмінію, HF, оксид бора, навпаки сприяють зниженню температури, збільшенню повноти і швидкості утворення фази α - Al_2O_3 у глиноземі, або, при збереженні заданого вмісту α - Al_2O_3 знизити температуру кальцинації на 100 °С [43].

Введення V_2O_5 сприяє видаленню при кальцинації Na_2O у вигляді легколетучої бури ($\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$) і прискорити фазові переходи. Недолік використання мінералізаторів полягає в тому, що різко зростає абразивна дія глинозему, збільшується схильність його до злипання, перездібнювання [44].

3 ТЕХНОЛОГІЯ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ

3.1 Технологія формування кераміки на основі електрокорунда

Загальний стан. Холодне ізостатичне пресування найпоширеніше застосовується для металевих порошків, керамічних порошків на основі оксидів алюмінію, цирконію і оксидів інших металів.

Безкисневі порошки у вигляді карбідів, нітриду і силіцидів переважно формувати у присутності зв'язуючих.

Приготування порошкової маси до формування.

1 Фракційний склад порошкової маси до формування підбирається з умови максимальної насипної маси. До складу порошкової маси бажано використовувати одну-дві фракції активного хімічного складу, в яких в процесі термоспінання відбуваються структурні термохімічні перетворення.

2 Порошкова маса має бути перемішана до однорідного складу за усім обсягом. Час і інтенсивність перемішування встановлюється експериментально.

Підготовка до формування.

1 Зборка поліуретанової форми. Форми очищаються від залишків пресс-порошків. Збирається металева основа і поліуретанова оболонка з подальшою герметизацією стику.

2 Заповнення форми порошковою масою. Заповнення форми реалізується частинами, шляхом ділення порошкової маси на 3-4 частки. Кожна засипана доля піддається вібраційному ущільненню на вібраційному столі.

3 Після ущільнення останньої долі форма закривається кришкою і стик герметизується.

Гідростатичне ущільнення.

1 Заповнена форма занурюється в робочу рідину гідростату.

2 Гідростат закривається і кришка фіксується рамковою конструкцією.

3 Піднімається робочий тиск і витримується впродовж 5-10 хвилин. Час витримки і граничний тиск визначається експериментально для кожного типорозміру формувань.

Тиск вибирається з умови максимальної міцності формування і цілісності формування при витяганні з форми.

4 Зниження робочого тиску досягається ступінчасто, з витримкою на кожному ступені до 5 хвилин.

5 Після повного збросу тиску гідростат відкривається і формування з формою витягається.

6 Форма розбирається, формування знімається з металеві основи.

Контроль якості формування.

1 Зовнішній огляд на предмет виявлення тріщин, мікротріщин, викривувань.

2 Контролюється маса формування.

3 Контролюються основні геометричні розміри і форми.

Спикання формування проводиться відповідно до регламентів спикання.

3.2 Технологія спикання заготовель при високих і надвисоких температурах

Спиканню піддаються відформовані заготовки, отримані прямим або гідростатичним формуванням з використанням зв'язуючого на основі ПВС.

Сушка партії відформованих заготовок.

Сушці піддається вся партія відформованих заготовок сопел. Процес сушки відбувається в сушильній шафі по наступному режиму.

- нагрів до температури 360 К з витримкою при цій же температурі впродовж 60 хвилин;

- збільшення температури до 400 К та витримка при цій же температурі впродовж 120 хвилин;

- охолодження у шафі.

Спикання партії відформованих заготовок

Партія заготовок завантажується в камерну газову піч, яка оснащена трьома газовими горілками для спалювання пропану в середовищі кисню.

Спикання відбувається по наступному режиму:

- нагрів до 1200 К – вільний;
- витримка при 1200 ± 20 К в продсвж 60 хвилин;
- нагрів до 1500 ± 20 К – вільний;
- витримка при 1500 ± 20 К в продсвж 60 хвилин;
- збільшення температури до 1700 ± 20 К - вільний;
- витримка при 1700 ± 20 К в продсвж 60 хвилин;
- збільшення температури до 1900 К - вільний;
- для надвисокотемпературної кераміки допускається нагрів до 2500...2700 К;
- охолодження у печі.

Контроль якості.

Зовнішній огляд:

- колір сопел – білий- світло-жовтий;
- викривлення по гострим кріптам – не більш 2...3 мм;
- викривлення на залишкових зовнішніх поверхнях – не глибше 0,2 мм площею не більше $0,5 \text{ см}^2$;
- на робочій поверхні викривлення не допускається.

Вагові характеристики: вага сопел повинна бути визначена з точністю 0,5 г.

Запаковування та зберігання.

Кожний зразок заготовки запаковується в відокремлений контейнер, який захищає його від ударних впливів (копивань).

Безкиснева кераміка на основі карбідів є непластичним матеріалом. Такі матеріали при високих температурах і надвисокому тиску не мають

пластичних деформацій та мають дуже низьку здібність до формування. Характеристики міцності таких пресувань зберігаються тільки за рахунок механічного зчеплення, яке при знятті тиску формування за рахунок зворотної деформації руйнується. Для вирішення поставленого завдання використовують додаткові компоненти, які виконують роль зв'язки-матричного матеріалу.

Для непластичних матеріалів особливе значення надається створенню максимальної щільності у формовці за рахунок раціонального підбору гранулометричного складу порошкової маси.

Проведені дослідження дозволили встановити найбільшу щільність утруски для порошоків карбіду кремнію наступних фракцій:

–0,2 ... + 0,16–13 %

–0,16 ... + 0,1–26 %

–0,11 ... + 0,063–29 %

–0,063 ... + 0,00–24 %

Ізостатичне пресування вибраного гранулометричного складу порошоків карбіду кремнію при тиску до 300 МПа не призвело до їх компактування. При тиску в межах 300...400 МПа забезпечується збереження форми пресування, проте при слабких механічних діях вони руйнуються.

При тиску вище 400 МПа створюється значна внутрішня напруга, яка значно перевищує межі міцності механічних зачеплень. В результаті скидання зовнішнього тиску зразки що формуються розсипаються на окремі кругові шайби, заввишки від 2 до 5 мм

Для отримання формовок стійкої форми було вибрано зв'язуюче - резопний фенолоформальдегідний лак ЛБС. Його особливістю є забезпечувати вуглецевий залишок 60% при термообробці до 1000 °С.

При такій обробці формується вуглецевий залишок, із структурою, що наближається до структури скловуглецю.

Використання в якості зв'язуючого лак ЛБС, було виготовлено три партії зразків із вмістом ЛБС 7%, 9% та 11% вагових.

В межах кожної партії прес-маси було виготовлено по 5...10 зразків під тиском 100, 200, 300, 400 та 500 МПа.

Залежність міцності зразків на стиснення від тиску формування представлена в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Залежність міцності зразків на стиснення від тиску пресування зразків.

№ з/п	Вміст ЛБС, %ваг.	100 МПа	200 МПа	300 МПа	400 МПа	500 МПа
1	7,0	65 ± 5	71 ± 5	72 ± 5	52 ± 8	зруйновані при розпресовці
2	9,0	76 ± 4	82 ± 7	84 ± 5	71 ± 4	зруйновані
3	11,0	70 ± 6	81 ± 6	81 ± 4	69 ± 5	зруйновані

З аналізу табл. 3.1 витікає, що найбільш раціональний тиск пресування в межах 200...250 МПа.

Відмінна особливість спікання безкисневої кераміки з зв'язуючим, що містить вуглець, полягає в створенні зовнішньої атмосфери, в якій не допускаються сліди кисню. Як захисне середовище використовували одноатомний газ- аргон, який не створює оксидної форми у присутності вуглецю при високих температурах.

Зразки поміщалися в графітовий тигель з графітовою кришкою і з зовнішнього боку обдувалися аргоном з витратою один літр в секунду. Такий режим повністю виключає можливість попадання в зону спікання кисню з повітря.

З метою оцінки впливу температури на характеристики зразків проведено дослідження, що дозволяє визначити зміни межі міцності на стиснення на визначальних температурних інтервалах.

Зразки із вмістом зв'язуючого 9%, поміщалися в графітові тиглі з графітовими кришками і витягувалися після досягнення заданих температур. Набуті значення меж міцності представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Зміна межі міцності на стиснення від температури спікання

№ п/п	Температура, °С	Межа міцності на стиснення, МПа	Зміна межі міцності на стиснення, %
1	20	76 ± 4	0
2	300	63 ± 5	-17,0
3	500	70 ± 3	-7,5
4	800	91 ± 3	+12
5	1000	114 ± 4	+15

З аналізу даних табл. 3.2 виходить, що значне зниження меж міцності на стиснення спостерігається в інтервалі 250-500 °С. Цей факт обумовлений термохімічними процесами, що відбуваються в об'ємі полімерного матеріалу - лаку ЛБС.

Найбільш значними є процеси деструкції і деполімерізації молекул сітчастого полімеру. Ці процеси найбільш впливові при температурах 350-400 °С і протікають з достатньо низькими швидкостями. При подальшому підвищенні температури відбувається процес структуризації з створенням вуглецевих впорядкованих лінійних структур, наближених до структури скловуглецю.

У кожен режим спікання поміщалося по 2...3 зразка. Режим спікання представлено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Режими спікання

№ з/п	Температура, °С	Швидкість підйому температури, °С/хв.	Час процесу, хв.
1	2	3	4
1	200	10	20
2	250	5	10
3	250	0	10
4	310	3	20
5	310	0	40
6	340	3	10
7	340	0	40
8	400	3	20
9	400	0	40
10	460	3	20
11	460	0	30
12	520	5	12
13	520	0	20
14	600	10	8
15	600	0	20
16	800	10	30
17	800	0	10
18	1000	15	14
19	1400	20	20
20	1700	20	15
21	100	охолодження з піччю	

На зразках, що піддалися спіканню, визначалася міцність на стиснення. Результати досліджень представлено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Вплив вмісту ЛБС і початкової міцності на властивості зразків

№ з/п	Вміст ЛБС, %	Початкова міцність, МПа	Кінцева міцність, Мпа	Втрата ваги, % ваг.
1	7,0	65 ± 4	76 ± 5	4,0
		71 ± 5	102 ± 4	3,8
		72 ± 5	99 ± 6	3,6
		52 ± 8	61 ± 7	3,5
2	9,0	76 ± 5	101 ± 3	5,1
		81 ± 6	129 ± 7	4,2
		85 ± 4	110 ± 6	3,8
		73 ± 5	88 ± 4	3,4
3	11,0	71 ± 6	98 ± 3	6,3
		80 ± 4	104 ± 5	4,8
		83 ± 5	99 ± 6	4,2
		68 ± 4	75 ± 7	3,7

З даних табл. 3.1 і табл. 3.2 витікає, що по процесу спікання, найбільш раціональним по параметру залишкової міцності є зразки з вмістом лаку ЛБС в межах 9,0 % по масі і питомому тиску 150...200 МПа.

Сучасні економічні умови ставлять енергоємне промислове виробництво України в жорсткі рамки. При стрімкому зростанні вартості енергетичних ресурсів та світовій тенденції проблем забезпечення у необхідному обсязі енергоносіями, пріоритетним завданням для керівників промислових підприємств та представників державної влади є впровадження прогресивних ресурсозберігаючих, енергоефективних технологій та технічних засобів у виробництві.

На підприємствах металургії і машинобудування України широкого поширення набули сучасні нагрівальні печі, які використовують в якості

палива природних газ [4]. Останні мають ряд певних проблем, обумовлених недоліками конструкцій, що приводить до великих втрат теплової енергії і як наслідок-до зниження енергоефективності установки в цілому [5]. Частково це задовольняється зміною конструкції і аеродинамічних характеристик промислового нагрівального пристрою, що є недостатнім. Для подальшого підвищення енергоефективності потрібно направити теплову енергію в місця розташування деталей, використовуючи додаткові способи.

Зважаючи на те, що вартість газу постійно зростає, а оптимізація теплової роботи печей в умовах дефіциту капіталовкладень виявляється економічно доцільнішою, ніж введення в дію додаткових потужностей, підвищення енергоефективності таких газових нагрівальних печей викликає дослідницький інтерес [6].

Другим напрямком підвищення енергоефективності є зміна напрямку теплових потоків не за рахунок організації необхідної аеродинаміки, а за рахунок використання електричних полів, але питання впливу електричного поля на процес розподілу температури у нагрівальних печах не достатньо вивчене і залишається відкритим.

На рис. 3.1 представлені варіанти накладення повздовжнього електричного поля і заряду на пальник з можливою зміною їх напрямку і знаку заряду.



Рисунок 3.1 - Вплив електричного поля на позитивно та негативно заряджений пальник.

У варіанті а поле створюється негативно зарядженим пальником і позитивним електродом, встановленим в "хвості" полум'я. Таким чином організовується рух позитивних іонів до пальника вниз і електронів вгору.

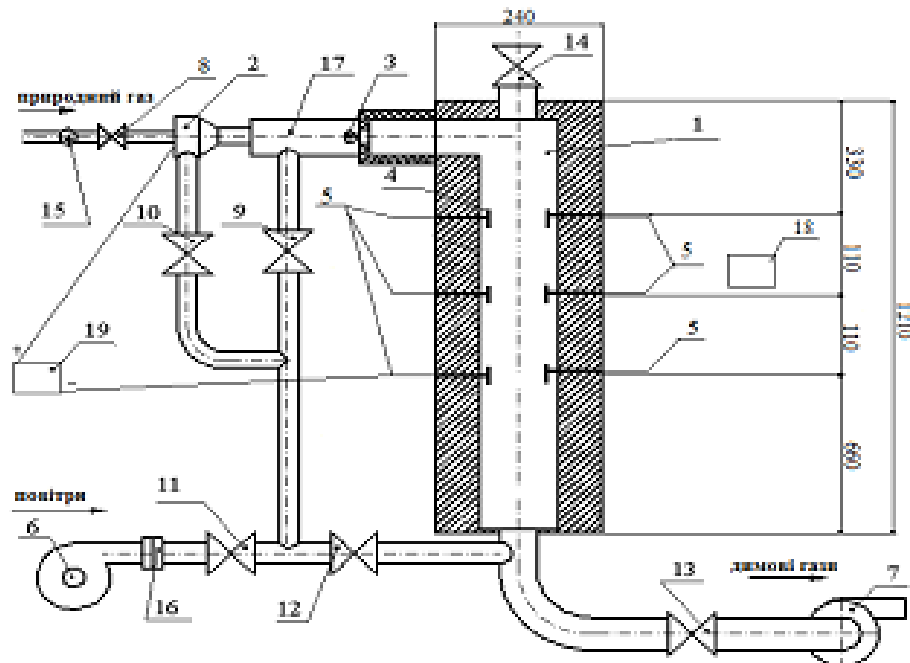
У варіанті б полум'я поширюється від позитивно зарядженого пальника до негативного електроду. В цьому випадку до пальника спрямовується потік електронів, а позитивні іони отримують додаткову кількість руху по ходу потоку.

У варіанті в пальник має негативний заряд, отже, позитивні іони з об'єму полум'я будуть прямувати до пальника.

У варіанті г повинна спостерігатися зворотна картина - до позитивно зарядженого пальника з полум'я спрямується потік електронів [7].

Виходячи із вищезазначеного, першочерговою задачею стало експериментальне підтвердження можливості керування тепловими потоками просторовим електричним полем. Для проведення експерименту було використано спеціальну пічну установку, яка включає систему пластин, що знаходяться на різних відстанях від пальника і мають можливість переміщення у горизонтальній площині відносно повздовжньої вісі камери. Електрична частина установки дозволяла змінювати робочу напругу з заданої

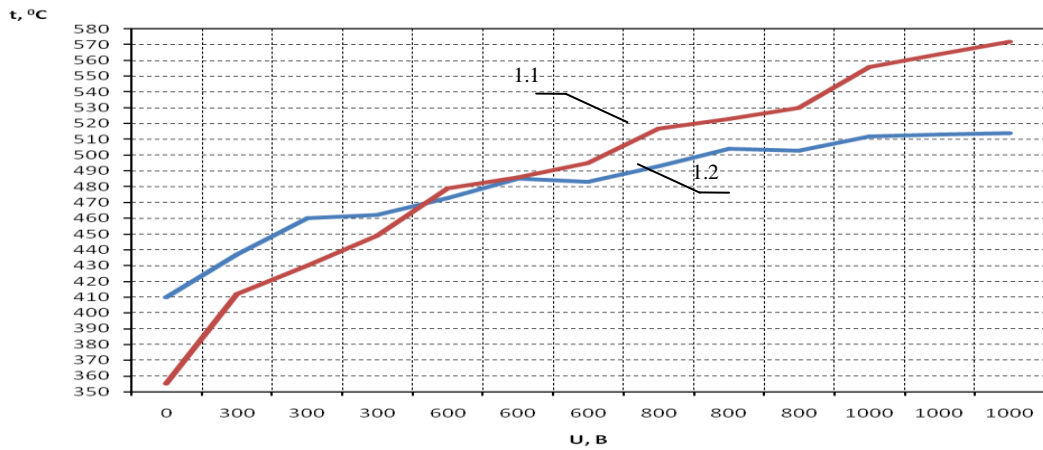
полярності на рухомих електродах у широкому діапазоні 0 – 1000 В. Була створена можливість контролювати температури пластин безконтактним способом-лазерним пірометром через спеціально створені вікна. Принципова схема установки наведена на рис. 3.2.



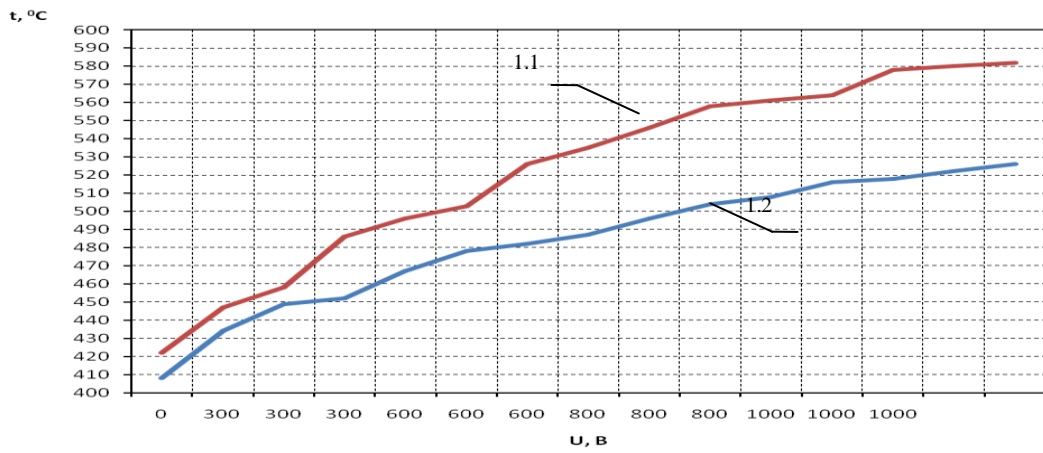
1 – теплоізольована камера печі; 2 – пальник; 3 – електроіскровий запальник; 4 – досліджувана пластина; 5 – електроди; 6 – повітродувка; 7 – димосос; 8 – 14 – арматура регулювання процесом горіння; 15 – газовий лічильник; 16 – вимірювальна діафрагма; 17 – додаткова камера; 18 – прилад вимірювальний безконтактний; 19 – електрична частина

Рисунок 3.2 - Принципова схема установки

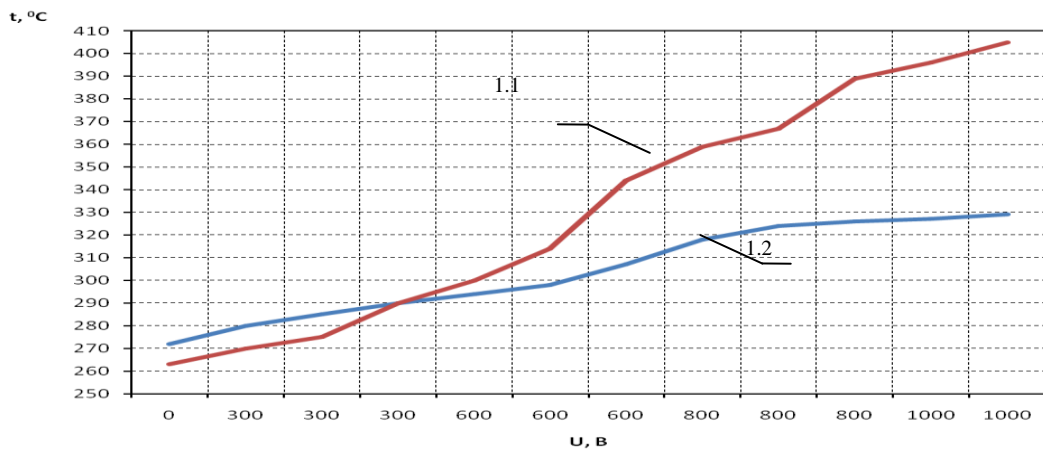
В результаті було набрано достатню кількість статистичних даних залежності температури пластин, на які подано напругу, від величини та полярності останньої, а також визначено динаміку нагріву в певних точках пічного простору, щоб зробити висновки про можливість та ефективність керування тепловими потоками електричними полями [8]. Результати дослідження представлено на рис. 3.3.



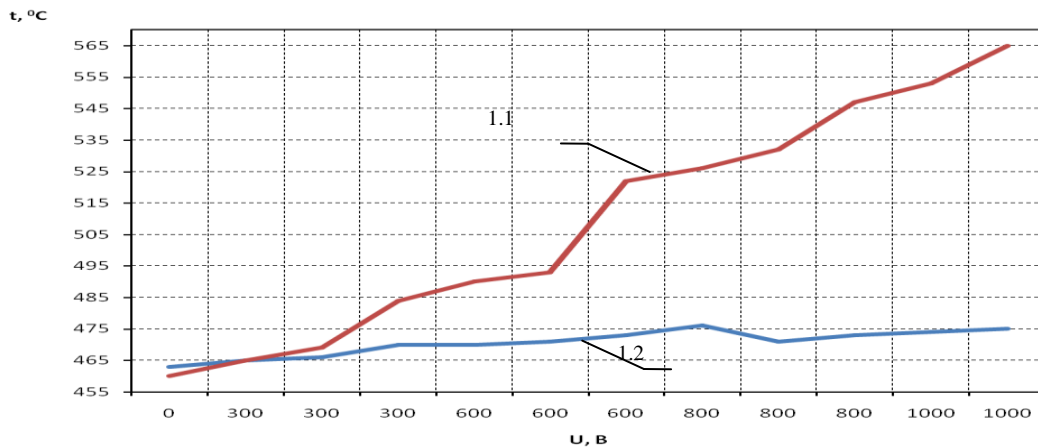
а) верхні пластини на відстані 0,08 м від повздовжньої вісі камери



б) верхні пластини на відстані 0,05 м від повздовжньої вісі камери



в) нижні пластини на відстані 0,08 м від повздовжньої вісі камери



г) нижні пластини на відстані 0,05 м від повздовжньої вісі камери

1.1, 1.2 – динаміка зміни температури пластин під потенціалом та без нього, відповідно

Рисунок 3.3 - Залежність температури пластин від величини прикладеної напруги

Як видно з графіків, температури обох ідентично розташованих пластин зростають, але спостерігається різна динаміка нагріву у відповідності з величиною прикладеної напруги. На нижніх пластинах, розташованих ближче до центру печі, спостерігається найбільший ефект (рис. 3.3, г). Це пояснюється тим, що за відсутності електричного поля повздовжня швидкість теплового потоку викликана лише аеродинамічною складовою і буде значною у верхній частині пічного простору, а з подальшим проходженням димових газів по камері печі вона зменшується. Під дією потенціалу з'являється поперечна електрична сила, яка залежить від його величини і змушує заряди певного знаку відхилитися від прямолінійної траєкторії. В результаті такого впливу створюється результуючий вектор швидкості теплового потоку, кут якого по відношенню до пластин найбільший саме в нижній частині пічної установки. А, отже, ефект від запропонованого способу керування тут буде максимально можливим.

Також, з графіків видно, що температури протилежних пластин, які знаходяться під нульовим потенціалом, збільшуються. Це обумовлено тим, що частина зарядів зворотного знаку відштовхуються від пластин, на які було подано потенціал, викликаючи розшарування теплового потоку і побічний нагрів протилежної пластини.

Аналіз проведених досліджень показав, що вплив електричного поля на процес керування теплових потоків є неаперечним і помітний навіть при напругах до 1000 В. Експериментальне підтвердження наведеного явища на теплоенергетичних установках викликало дослідницький інтерес щодо співвідношення обсягів додатково використаної теплоти і витраченої для цього електроенергії.

Виходячи з вищевказаного, управління тепловими потоками просторовим електричним полем сприяє більш ефективному використанню природного газу у нагрівальних установках та дає значну грошову економію.

Таким чином, з сьогоднішніми тарифами на енергоресурси для розглянутої установки економічно доцільно подавати реально можливу для дотримання вимог з електробезпеки напругу у 1000В [9].

Запропонований метод використання просторових електричних полів для керування теплових потоків, дослідження якого представлені у цій роботі, може застосовуватися у різних печах для підвищення їх енергоефективності з урахуванням особливостей їх конструкцій.

Технологічна схема виробів на основі безкисневих компонентів з ущільнюючим просоченням включає наступні операції:

1. Підготовка початкових матеріалів. Резольна фенолоформальдегідна смола ЛЕС-1 з в'язкістю від 70 – 100 с по ВЗ – 246. Кремній марки КР – 00. Порошок карбіду кремнію (ПКК):

- фракція F40 – 30 %;
- фракція F100 – 50 %;
- фракція F180 – 20 %.

2. Підготовка пресмаси

1) змішування порошку карбіду кремнію ПКК по фракціях.

2) з'єднання сухої шихти з ЛБС - 1 в співвідношенні:

- ПКК – 84 – 3 % вагових;
- ЛБС – 1 – 16 + 3 % вагових.

3. Вакуумна сушка:

- залишковий тиск - 0,01 МПа;
- температура – 60 + 5 °С;
- час витримки – 0,5 часа.

4. Дроблення до розмірів часток, не більше 1,0...1,5 мм

5. Пряме пресування заготовель в закритих пресформах на пресі з плитами що нагріваються.

1) відбір навішування пресмаси:

$$m_{\text{н}} = 3,17V,$$

де $m_{\text{н}}$ – маса навішування, г; V – об'єм заготовки, см^3 ;3,1 – розрахунковий коефіцієнт, $\text{г}/\text{см}^3$.

2) гаряче пресування по режиму:

- питомий тиск – 1,0 МПа;
- нагрів до температури 70 + 3 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- скидання тиску на 5 хв.;
- підйом питомого тиску до $2 \pm 0,2$ МПа;
- підйом температури до 90 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- скидання тиску на 5 хв.;
- підйом питомого тиску до 3 ± 2 МПа;

- підйом температури до 120 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- підйом температури до 150 °С;
- витримка 5 хв. на 1 мм товщини виробу;
- підйом температури до 170 °С;
- витримка 15 хв. на 1 мм товщини виробу;
- охолодження до температури 60 ± 10 °С;
- розпресування заготовки.

6. Карбонізація заготовки. Довкілля - інертний газ (азот, аргон). Надмірний тиск не менше 25...35 мм водного стовпа. Температурно-часовий режим

- нагрів зі швидкістю 20...25 °С/хв до температури 300°С;
- нагрів зі швидкістю 5...6 °С/хв до температури 400°С;
- нагрів зі швидкістю 10...15 °С/хв до температури 500°С;
- нагрів зі швидкістю 15...20 °С/хв до температури 800°С.

7. Ущільнююче просочення. Завантаження в електровакуумну піч

Для просочення застосовується кремній КР - 00. Витрата КР - 00 150 + 5% від маси заготівлі.

Схема завантаження:

- на графітовий піддон за товщини не менше 30 мм встановлюється заготовка;
- на заготовку встановлюється перфорований графітовий диск з діаметром отворів 5...10 мм;
- на диск укладається навішування КР - 00.

Режим просочення заготовки розплавом КР - 00:

- залишковий тиск 0,01 МПа;
- температура - 1500 °С;
- витримка - 40 хвилин.

Режим карбідизації:

- нагрів до 1650 ± 50 °С;
- витримка - не менше 40 хвилин;
- охолодження з піччю.

8. Контроль якості:

- візуальний огляд;
- контроль щільності гідростатичним зважуванням

3.3 Дослідження стійкості високотемпературної кераміки в розплавах металів і сплавів

Порядок відбору та кількість зразків для випробувань встановлюють у нормативно-технічній документації на конкретні види керамічних матеріалів.

Порядок відбору зразків для випробування встановлюють в нормативно-технічній документації на конкретні види керамічних матеріалів; загальна кількість зразків повинно бути не менше 10 шт.

Для випробування відбирають зразки, що не піддавалися випробуванням, пов'язаним з механічними або термічним впливом.

Перед випробуванням зразки витримують не менше 30 хв. в приміщенні з температурою не нижче 18 °С.

Електропіч з регулюванням температури робочого простору печі, що забезпечує відхилення від заданої температури не більше 5 °С.

Прилади для вимірювання температури, що забезпечують точність вимірювання ± 1 °С.

Ексикатор для зразків з кришкою, що фіксує стійке положення зразків при перенесенні або приміщенні в електропіч.

Резервуар з холодною водою.

Щипці або інше пристосування для перенесення зразків.

Випробування проводять в приміщенні при температурі не нижче 18 °С.

Метод А, з одноразовим охолодженням нагрітих зразків

Штангенциркулем вимірюють з похибкою, що не перевищує 0,1 мм, геометричні розміри і визначають масу кожного зразка, з точністю не менше 0,05 м

Зразки нагрівають в електропечі до температури, що відповідає температурі плавлення заданого металу (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 - Температури плавлення основних металів і сплавів

Метал/ сплав	Знак	Температура плавлення, °C	Метал/ сплав	Знак	Температура плавлення, °C
Алюміній	Al	660	Молібден	Mo	2620
Сурма	Sb	630	Нікель	Ni	1453
Берилій	Be	1278	Ниобій	Nb	2468
Свинець	Pb	327	Паладій	Pd	1554
Бор	B	2180	Платина	Pt	1772
Бронза	-	≈1000	Олово	Sn	232
Кадмій	Cd	321	Цирконій	Zr	1852
Хром	Cr	1857	Селен	Se	221
Залізо	Fe	1536	Срібло	Ag	961
Германій	Ge	937	Кремний	Si	1410
Золото	Au	1064	Сталь	-	≈1539
Чавун	-	≈1200	Тантал	Ta	2996
Латунь	-	≈900	Титан	Ti	1660
Ірідій	Ir	2410	Ванадій	V	1890
Кобальт	Co	1495	Вісмут	Bi	271
Мідь	Cu	1083	Вольфрам	W	3410
Магній	Mg	650	Цинк	Zn	419
Марганець	Mn	1245			

Тривалість витримки зразків у печі визначають з розрахунку 6 хв. на 1 мм товщини зразка (найбільшою), але не менше 15 хв. Відлік тривалості витримки зразків у печі починають з моменту досягнення заданої температури нагріву.

Можливо одночасне випробування декількох зразків. При цьому зразки не повинні стикатися один з одним.

Після закінчення витримки зразки виймають з печі і переносять в резервуар з холодною водою. Час перенесення зразків повинно бути (5 ± 1) с, вважаючи з моменту випучення зразків з печі до моменту їх занурення в резервуар з холодною водою до заданої глибини. Температура води в резервуарі повинна бути $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Під час випучення окремих зразків з печі піч не повинна бути відкрита більше 5 с. Перед витяганням наступного зразка слід почекати не менше 3 хв., щоб температура в печі встановилася до заданої.

Після випробування зразки оглядають неозброєним оком.

Метод А з багаторазовим охолодженням нагрітих зразків

Нагрівання і охолодження зразків багаторазово повторюють, при цьому температуру в електропечі підвищують на 5 або $10 \text{ }^\circ\text{C}$ при кожному повторенні.

Пошкоджені зразки відбирають і в подальших випробуваннях не використовують.

Нагрівання і подальше охолодження проводять до пошкодження заданого числа зразків.

Метод Б. Динамічний метод визначення стійкості керамічних матеріалів

Штангенциркулем вимірюють з похибкою, що не перевищує 0,1 мм, геометричні розміри і визначають масу кожного зразка, з точністю не менше 0,05 м

Зразки у вигляді тиглів нагрівають в електропечі до температури, що відповідає температурі плавлення заданого металу (табл. 3.5).

У зразок через трубочку порціями по 5-10 г насипають лом металу в кількості, що відповідає обсягу зразка.

Температуру в печі підвищують і витримують протягом 30 хв.

Після закінчення витримки зразки виймають з печі і переносять в ексикатор. Час перенесення зразків повинно бути (5 ± 1) с, вважаючи з моменту випучення зразків з печі до моменту їх занурення в ексикатор.

Під час випучення окремих зразків з печі піч не повинна бути відкрита більше 5 с. Перед витяганням наступного зразка слід почекати не менше 3 хв., щоб температура в печі встановилася до заданої.

Після охолодження з тиглів витягують застиглий метал, зразки оглядають візуально, зважують і визначають обсяг.

Метод Б. Статичний метод визначення стійкості керамічних матеріалів

Випробуванням піддають тигель циліндричної форми діаметром від 25 до 50 і глибиною 20- 40 мм. Товщина стінок і дна тигля повинні бути не менше 30 мм.

Перед випробуванням тигель зважують, точно заміряють і отримані параметри заносять в журнал випробування.

Тигель заповнюють доверху подрібненим металом, які мають шматки не крупніше 3-5 мм, і, встановивши зразок в горизонтальному положенні в піч, нагрівають його зі швидкістю 200-250 град/год. до температури, яка на 50-100 °С вище температури плавлення взятого металу. При цій температурі зразок витримують 2 год.

Після охолодження печі зразки розпилюють по центру, на половинку отриманого зразка з внутрішньої сторони накладають паперову кальку і замальовують роз'їдені і просочені металом контури.

Потім вимірюють площу роз'їдені і просочену металом. Цими величинами і визначається стійкість керамічних матеріалів в розплавах металів.

Термічну стійкість висловлюють в теплосмінах, які витримав зразок до втрати 20% початкової маси. Теплосміну, в якій втрата маси перевищує 20%, не враховують. За результатами огляду встановлюють кількість пошкоджених зразків.

Зразок вважають пошкодженим, якщо після випучення його з резервуара з холодною водою він має тріщини, відколи або повністю зруйнувався. У число пошкоджених зразків включають зразки, пошкоджені при зануренні в нагрівальну середу, а також під час нагрівання.

Результати випробування записують в протокол, який повинен містити:

- дату і місце відбору зразків;
- характеристику випробовуваних зразків (найменування, вид, розмір або місткість);
- кількість випробовуваних зразків;
- загальна кількість виробів, з яких був проведений відбір зразків, якщо це відомо;
- умови проведення випробування (метод випробування, час витримки в печі або резервуарі);
- результати випробування;
- дату проведення випробування.

При випробуванні виробів по методам А і Б встановлюють кількість зразків, пошкоджених при кожному випробуванні, із зазначенням відповідних температур нагрівальної і охолоджуючої середовищ і різниці температур цих середовищ. Кількість пошкоджених зразків висловлюють також у відсотках від загального числа випробовуваних зразків.

Якщо випробування проводять до пошкодження всіх випробовуваних зразків, обчислюють середнє арифметичне різниці температур, при яких зразки пошкоджені.

Для кількісного вираження стійкості відчувають не менше трьох зразків. За даними випробувань будують криву в координатах: втрати маси - кількість теплосмін. Для повної оцінки дається петрографічний аналіз зон. Ступінь зміни мінералогічного складу зразка в утворилися зонах дозволяє уточнити кількісну характеристику стійкості матеріалу.

Обробка результатів за методом Б

Стійкість визначають за втратою зразком обсягу, тобто по роз'їданню металом. Для цієї мети служить формула:

$$V_1 - V_2 = \frac{V_1 \cdot a}{100}$$

де V_1 - об'єм зразка, до випробування, см^3 ;

V_2 - обсяг зразка після випробування, см^3 ;

a - додатково об'ємна усадка, %.

Поряд з втратою обсягу в якості контрольної величини визначають також величину поглинання металу $P_{\text{ж}}$, що дорівнює

$$P_{\text{ж}} = (V_1 - V_2) \cdot k - P$$

де k - щільність випробованого матеріалу, $\text{г}/\text{см}^3$;

P - втрата маси, м

Випробування проводилися відповідно до розробленої методики оцінки стійкості керамічних матеріалів в розплавах металів.

Для проведення випробувань відбирали 10 зразків з алюмінієвої кераміки в формі паралелепіпеда, 2 зразка із силіцевого графіту в формі паралелепіпеда, 10 тиглів з цирконієвої кераміки.

Перед випробуванням зразки витримували 30 хв. в приміщенні з температурою не нижче 18 °С.

Для проведення випробувань використовувалася трубчаста піч з силітовими нагрівачами, індукційна піч, тигельна піч, муфельна піч, прилади для вимірювання температури, ексикатор, резервуар з холодною водою, щипці.

Випробування проводили:

- за методом А з одноразовим охолодженням нагрітих зразків;
- За методом А з багаторазовим охолодженням нагрітих зразків;
- За методом Б. Динамічний метод визначення стійкості керамічних матеріалів;
- За методом Б. Статичний метод визначення стійкості керамічних матеріалів.

Результати випробувань за методом А з одноразовим охолодженням нагрітих зразків

Таблиця 3.6 - Результати випробувань з одноразовим охолодженням зразків керамічного матеріалу з оксиду алюмінію

№	Умови проведення випробувань	Вихідна маса зразка, г	Розмір, мм	Обсяг зразка, см ³	Витримка, хв.	Температура витримки, °С	Маса зразка після охолодження в воді, г	Маса зразка після витримки на повітрі, г
7	Одноразовий нагрів зразка до заданої температури і охолодження в воді	19,4	26x18x12	5,616	15 хв.	400	19,9	19,3
8		21,4	27x13x14	4,914	15 хв.	600	22,0	21,4
9		25,4	25x25x12	7,500	15 хв.	800	25,9	25,4
10		25,5	30x21x13	8,19	15 хв.	1000	26,1	25,5

За результатами випробувань зразки не отримали значних механічних руйнувань в діапазоні досліджуваних температур. Можна зафіксувати окремі незначні відколи деяких граней і кутів, які, швидше за все, не пов'язані з термічним впливом, а мають суто механічний характер. Всі зразки, як при кімнатній температурі, так і після нагрівання, при зануренні в резервуар з водою активно вбирають воду (3-5%). Однак після закінчення певного інтервалу часу знаходження на повітрі маса зразків повертається до початкової.

Результати випробувань за методом Б. Динамічний метод визначення стійкості керамічних матеріалів

Таблиця 3.7 - Результати випробувань зразків керамічного матеріалу з оксиду алюмінію в розплавах металів

№	Умови проведення випробувань	Вихідна маса зразка, г	Розмір, мм	Об'єм, см ³	Розплав металу	Витримка, хв.	Маса зразка після охолодження, г
1	Занурення зразка в розплавлений метал і витримка протягом певного часу	13,45	23x15x13	4,485	Sn	60	13,6
2		12,7	19x16x13	3,952	Pb	60	12,9
3		11,3	19x16x13	3,952	Al	60	11,2
4		12,0	17x17x13	3,757	Латунь	60	12,3
5		10,4	16x16x14	3,584	Cu	60	10,6
6		12,8	16x18x13	3,744	Сталь	60	12,9

За результатами випробувань зразки не отримали значних механічних руйнувань в розплавах вказаних металів. Зразок № 1 володіє хорошим зчеплення металу з зразком в гарячому стані. У холодному стані утворилася скоринка металу легко відділяється від зразка, тобто зразок не просочується металом. У зразка № 2 краще зчеплення зі свинцем, ніж з оловом. Застиглий шар металу досить важко відокремити від поверхні зразка. У зразка № 3 плівка застиглому алюмінію легко відокремляється від поверхні. Спостерігаються невеликі відколи й отщерблення граней і кутів. Зразок № 4 сильно забруднений на поверхні застиглої латунню. Однак проникнення металу всередину зразка не спостерігається. Простежуються невеликі відколи й руйнування граней і кутів. У зразка № 5 плівка застиглої міді легко відокремляється від поверхні. Спостерігаються невеликі відколи. У зразка № 6 шар застиглої стали відокремляється від поверхні. Спостерігаються невеликі відколи.

ВИСНОВКИ

1. Наведено повний аналіз видів кераміки на основі оксидних і безоксидних видів, представлено їх основні властивості.
2. Проведено дослідження структурних перетворень в системі Al_2O_3 залежно від температури термообробки.
3. Представлені основні особливості і технологічні параметри термообробки безоксидної кераміки.
4. Вивчено вплив компонентного складу шихти на основі порошків електрокорунду на формування заготівель методом гідростатичного формування і подальшого спікання.
5. Досліджено характеристики керамічних виробів на основі електрокорунду в умовах термостатичної дії - термоудару і стійкості в розплавах металів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- 1 Saalfeld, H. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ / H. Saalfeld, M. Wedde // Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. - 1974. - V. 139. - P. 129-135.
- 2 Wang, L. Assignment of the structural OH stretching bands of gibbsite / L. Wang, C.T. Johnston // American Mineralogist. - 2000. - V. 85, P. 739-744.
- 3 Frost, R. L. Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium / R. L. Frost, J. T. Kloprogge, S. C. Russell, J. L. Szetu // Thermochemica Acta. - 1999. - V. 329(1). - P. 47-56.
- 4 Frost, R. L. Vibrational Spectroscopy and Dehydroxylation of Aluminum (Oxo)hydroxides: Gibbsite / R. L. Frost, J. T. Kloprogge, S. C. Russell, J. L. Szetu // Spectroscopy. - 1999. - V. 53(4). - P. 423-434.
- 5 Bhattacharyal, I. N. Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide / I.N. Bhattacharyal, S.C. Dasl, P.S. Mukherieel, S. Paul, P.K. Mitra // Scandinavian Journal of Metallurgy. - 2004. - V. 33. - P. 211-219.
- 6 Hill, V. G. The hydrothermal growth and thermal decomposition of boehmite single crystals / V. G. Hill, K. G. Zimmerman // The American mineralogist. - 1970. - V. 55. - P. 285-288.
- 7 Christensen, A. N. Deuteration of Crystalline Hydroxides. Hydrogen Bonds of gamma- $\text{AlOO}(\text{H},\text{D})$ and gamma- $\text{FeOO}(\text{H},\text{D})$ / A. N. Christensen, M. S. Lehmann, P. Convert // Acta Chemica Scandinavica. - 1982. - V. 36a. - P. 303-308.
- 8 Chuah, G. K. The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina / G. K. Chuah, S. Jaenicke, T. H. Xu // Microporous & Mesoporous Materials. - 2000. - V. 37. - P. 345-353.
- 9 Guzman-Castillo, M. L. Effect of Boehmite Crystallite Size and Steaming on Alumina Properties / M. L. Guzman-Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo-Antonio,

J. Salmones-Blasquez, F. Hernandez-Beltra // *The Journal of Physical Chemistry. B.* - 2001. - V. 105. - P. 2091-2098.

10 Fripiat, J. J. Proton Mobility in Solids : I. Hydrogenic Vibration Modes and Proton Delocalization in Boehmite / J. J. Fripiat, H. Bosnians, P. G. Roushetlb // *The Journal of Physical Chemistry. A.* - 1967. - V. 71. - P. 1097-1112.

11 Усов, Л. В. Структурные превращения гидроксидов алюминия и синтез монокорунда при термопаровой обработке: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 Л.В. Усов; Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН. - Москва, 1991. - 187 с.

12 Kloprogge, J. T. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor / J. T. Kloprogge, H. D. Ruan, R. L. Frost // *Journal of Materials Science.* - 2002. - V. 37(6). - P. 1121-1129.

13 Kiss, A. B. Raman and i.r. spectra and structure of boehmite (γ - AlOOH). Evidence for the recently discarded D21h7 space group / A. B. Kiss, G. Keresztury, L. Farcas // *Spectrochimica Acta. Part A : Molecular Spectroscopy* - 1980.-V. 36 (7).-P. 653-658.

14 Stegmann, M. C. Etude des modes de vibration infrarouge dans les oxyhydroxydes d'aluminium boehmite et diaspor / M.C. Stegmann, D. Vivien, C. Mazieres // *Spectrochimica Acta Part A.* - 1972. - V. 29. - P. 1653-1663.

15 Krishna, P. G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy / G. Kishna, P. Padmaja, G. K. Warner, A. D. Damodaran, G. Aruldas // *Journal of Materials Science Letters.* - 1997. - V. 16. - P. 1584-1587.

16 Bokhimi, X. Crystallization of Sol-Gel Boehmite via Hydrothermal Annealing / X. Bokhimi, J. Sanchez-Valente, F. Pedraza // *Journal of Solid State Chemistry.* - 2002. - V. 166(1). - P. 182-190.

17 Maslen, E. N. Synchrotron X-ray study of the electron density in alpha-Al₂O₃ / E. N. Maslen, V.A. Strel'tsov, N. R. Strel'tsova, N. Ishizawa, Y. Satow // Acta Crystallographica B. - 1993. - V. 49. - P. 973-980.

18 Алюминия оксид // Химическая энциклопедия [Электронный ресурс] / гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Советская Энциклопедия, 1988. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia> - Электрон, версия печ. публикации.

19 Downs, A.J. Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium, and Thallium / A.J. Downs. - Springer, 1993. - С. 248-257.

20 Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. - Л. : Наука, 1972. - 448с.

21 Liu, H. Phase transition and compression behavior of gibbsite under high-pressure / H. Liu, J. Hu, J. Xu, Z. Liu, J. Shu, H. K. Mao, J. Chen // Physics and Chemistry of Minerals. - 2004. - V. 31. - P. 240 - 246.

22 Schoen, R. Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications / R. Schoen, C. E. Roberson // American Mineralogist. - 1970. - V. 55. - P. 43-77.

23 Арлюк, Т. А. Дегидратация гидроксида алюминия и ее роль в процессе кальцинации / Т. А. Арлюк, Г. В. Телятников, М. Р. Цветкова. // Производство глинозема. ТрудыВАМИ. – Л. : ВАМИ, 1978. - № 100.

24 Balek, V. Emanation thermal analysis study of synthetic gibbsite: Evaluation of experimental ETA results by mathematical modelling / V. Balek, J. Subrt, J. Rouquerol, P. Llewellyn, V. Zelenak, I. Bountsewa, I. Beckman, K. Gyoryova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2003. - V. 71. - P. 773-782.

25 Tsukada, T. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina / T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada // Journal of Materials Chemistry. - 1999. - V. 9. - P. 549 - 553.

26 Wen, H. L. Growth characteristics of boehmite-derived ultrafine theta and alpha-alumina particles during phase transformation / H. L. Wen, F. S Yen // *Journal of Crystal Growth*. - 2000. - V. 208(1). - P. 696-708.

27 Navrotsky, A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism / A. Navrotsky // *Geochemical Transactions*. - 2003. V. 4(6). - P. 34-37.

28 Чукин, Т. Д. Механизм термического разложения тригидроксидов алюминия / Г. Д. Чукин, Ю. Л Селезнев // *Неорг. материалы*. - 1987. - Т. 23. №3 - С. 424-428.

29 Bagwell, R. B. The formation of (D-Al₂O₃ from γ - Al₂O₃: The relevance of a «critical size» and : Diffusional nucleation or «synchro-shear»? / R. B. Bagwell, G. L. Messing, P. R. Howell // *Journal of Materials Science*. - 2001. - V. 36. - P. 1833 - 1841.

30 Digne, M. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A. Theoretical Study / M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho // *The Journal of Physical Chemistry. B*. - 2002. - V. 106(20). - P. 5155-5162.

31 Noda, H. Preparation of nano-structured ceramics using nanosized Al₂O₃ particles / H. Noda, K. Muramoto, H. Kim // *Journal of Materials Science*. - 2003. - V. 38. - P. 2043-2047.

32 Kano, J. Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides / J. Kano, S. Saeki, F. Saito, M. Tanjo, S. Yamazaki // *International Journal of Mineral Processing*. - 2000. - V. 60(2). - P. 91-100.

33 Tonejc, A. Transformation of α -AlOOH (boehmite) and Al(OH)₃ (gibbsite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by high energy ball milling / A. Tonejc, M. Stubicar, A. M. Tonejc, K. Kosanovicacute, B. Suboticacute, I. Smit // *Journal of Materials Science Letters*. - 1994. - V. 13(7). - P. 519-520.

34 Kanichi Kamiya. Formation of α -Alumina Around 500°C in Alkoxy-Derived Alumina Gels Under Ambient Pressure-Effects of Starting Solution

Composition and Seeding / Kanichi Kamiya, Noriyuki Hioki, Tadanori Hashimoto and Hiroyuki Nasu // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2001.-V. 20(3).-P. 275-285.

35 Zakharchenya, R. I. Influence of peptization on the properties of alumina produced from boehmite sols / R. I. Zakharchenya // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 1996. - V. 6(2). - P. 179-186.

36 Tilley, D.B. Tohdite (5Al₂O₃-H₂O) in Bauxites from Northern Australia / D B. Tilley, R. A. Eggleton // *Clays and Clay Minerals*. - 1994. - V. 42(4). - P. 485-488.

37 Yamaguchi, G. The crystal structure of tohdite / G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1964. - V. 37(10). - P. 1555-1557.

38 Yamaguchi, G. Refinement of the Structure of Tohdite 5Al₂O₃-H₂O/ G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1969. - V. 42(8). - P. 2247-2249.

39 Альмяшева О. В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, В. В. Гусаров // *Неорган, матер.* - 2005. - Т. 41. №5. - С. 460-467.

40 Novak, C. Studies on the reactions of aluminium oxides and hydroxides / C. Novak, G. Polcol, V. Izvekov, T. Gal // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 1990. - V. 36(5). - P. 1895-1909.

41 Vaidya, S. D. Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique / S. D. Vaidya, N. V. Thakkar // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 2001. - V. 62. - P. 977-986.

42 Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka : In Tech, 2014. – 350 p

43 Ханамирова, А. А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей / А. А. Ханамирова. – Ереван : Изд-во АН Армянской ССР, 1983. - 243 с.

44 Иванов, А. И. Производство глинозема. / А. И. Иванов. – Николаев: НГЗ, 1998. - 141 с.

45 Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Д. Шуйт. : пер. с англ. – М. : Мир, 1981. - 552 с.

46 Чукин, Г. Д., Селезнев Ю. Л. - Изв. АН СССР; Неорг.мат., 1987, Т.23, № 3, С.424.

47 Белов, Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз / Н. В. Белов. - М. : Изд. АН СССР, 1947. - 237 с.

48 Киселев, В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев. - М. : Наука, 1970. - 399 с.

49 Липпенс Б. К. Активная окись алюминия / Б. К. Липпенс, Й. Й. Стеггерда // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Линсена. М. : Мир, 1973.-С. 190-232

50 Селезнев, Ю. Л. Адсорбенты, носители и катализаторы нефтепереработки / Ю. Л. Селезнев, Г. Д. Чукин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990, С.10.

51 Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. - М. : Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. - 288 с.