

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ КЕРАМИК, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ МАГНИЯ 0,6 И 6%

А.Ю. Омаров, О.Л. Сидорцова, Ю.Г. Трифонов, А.Д. Шляпин

Представлены результаты петрографического и рентгенофазового анализов алюмооксидных материалов, спеченных из порошков гидроксида алюминия и полученных методом химического диспергирования алюминиево-магниевых сплавов, содержащих 0,6% и 6% (масс.) магния. Проведено сравнение результатов петрографического и рентгенофазового анализов и описаны особенности фазового состава. Установлена зависимость количества образующейся шпинельной фазы в спеченном керамическом образце от процентного содержания магния в исходном сплаве.

Ключевые слова: алюмооксидная керамика, химическое диспергирование, петрографический анализ, рентгенофазовый анализ, алюмомагнезиальная шпинель, алюминиево-магниевый сплав.

Введение

Алюмооксидная керамика обладает широким диапазоном физико-механических свойств, присущих только данному классу конструкционных материалов. Высокая теплостойкость, низкая теплопроводность, химическая стойкость и длительное сохранение показателей механических свойств позволяют использовать данный материал в качестве основного для работы в агрессивных средах при повышенных температурах [1, 2]. Однако неудовлетворительные показатели некоторых характеристик и отсутствие способа улучшения их значений традиционными методами заставляют продолжать поиски способа управления свойствами конструкционных керамик и достижения требуемых показателей. В работе [3] было показано, что одним из путей повышения прочности керамических материалов является использование легированного гидроксида алюминия, полученного методом химического диспергирования алюминиевых сплавов. Настоящая работа посвящена изучению фазового состава алюмооксидных материалов, полученных спеканием легированного оксида алюминия.

Методика изготовления опытных образцов

Химическое диспергирование Al-Mg сплава с содержанием магния 0,6 и 6 % (по массе) осуществляли путем его обработки 20 % водным раствором едкого натрия [4]. Процесс диспергирования проводили в емкости из термо- и химически стойкого стекла. Полученный из маточного раствора осадок отмывали от едкого натрия. Термообработку порошка проводили на воздухе при температуре +1400 °С в течение 1 ч (скорость повышения температуры 300 °С/ч). Для приготовления шихты в качестве органической связки использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки MOWIOL 4-88. Прессование образцов проводили в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе П-50, давление прессования составляло 200 МПа. Выжиг органической связки (ПВС) проводили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5 на воздухе при температуре +350 °С в течение 5 ч. Спекание образцов проводили на воздухе при температуре +1500 °С в течение 1 ч.

* Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 16.552.11.7082 и на оборудовании Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Петрографическое исследование фазового состава материала

Анализировали следующие алюмооксидные материалы: материал 1 ($\text{Al-Mg}_{0,6\%}$); материал 2 ($\text{Al-Mg}_{6,0\%}$). Петрографическое исследование алюмооксидных материалов проводили методом иммерсионных препаратов [5, 6] в проходящем свете на поляризационном микроскопе Полам Р-211.

Материал 1. Основная кристаллическая фаза — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (92—94%) гексагональной сингонии, состоящая из призматических кристаллов длиной 2-3 мкм и толщиной 1,0—1,5 мкм. Образуется также фаза благородной шпинели Al_2MgO_4 (6—8%), состоящая из идиоморфных кристаллов квадратной формы с размером граней 2,0 мкм. Шпинель кристаллизуется по границам кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и равномерно распределена.

В структуре данного материала зафиксирована начальная стадия образования закрытой межкристаллической пористости вследствие протекания собирательной рекристаллизации. Наблюдается скопление закрытых пор (40 мкм), имеющих «амебовидную» форму.

Материал 2. Фазовый состав данного материала представлен кристаллическими фазами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (85 %) и благородной шпинелью Al_2MgO_4 (15 %). Его структура — «блочная». Внутри блоков фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются кристаллы изометричной формы с прямыми кристаллографическими гранями размером $3 \pm 0,1$ мкм. Внутри блоков фазы Al_2MgO_4 видны идиоморфные кубические правильные кристаллы с размером граней $1 \pm 0,1$ мкм. Шпинель кристаллизуется по границам кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Выбранные температурно-временные параметры спекания позволяют сохранить мелкокристаллическую структуру керамики. При этом «захлопывания» межкристаллических пор вследствие собирательной рекристаллизации не происходит, в результате чего сохраняется открытая пористость.

Изучение фазового состава материала методом рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-3 по стандартной методике [7]. Съемку дифрактограмм вели на CuK_α отфильтрованном излучении с поверхности изломов образцов и с использованием порошковых проб. Для идентификации фаз использовали данные картотеки *ASTM*.

Отметим, что виды фаз и их количество, определенные РФА (табл. 1) с поверхности излома образцов и петрографическим методом, практически совпадают.

В материале 1 наряду с доминирующей фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в малом количестве фиксируются низкотемпературные модификации оксида алюминия — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюминат натрия β -модификации. Наблюдаются также следы присутствия алюминиево-магнезиевой шпинели — MgAl_2O_4 . Следует указать, что помимо кристаллических фаз материал содержит аморфное вещество неизвестного состава. Можно предположить, что это вещество является зародышевой фазой MgAl_2O_4 на начальной стадии кристаллизации.

В материале 2 зафиксированы кристаллические фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgAl_2O_4 . При этом струк-

Таблица 1

Фазовый состав алюмооксидных материалов, получаемых из сплавов алюминия с содержанием магния 0,6 и 6%

Химический состав исходного сплава	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, % _{об.}	Размер области когерентного рассеяния (ОКР), нм
Материал 1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	95	не менее 100
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3	40
	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5	50
	$\beta\text{-NaAlO}_2$	1,5	45
Материал 2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	63	не менее 100
	MgAl_2O_4	37	50

Примечания: 1) в материале 1 зафиксированы следы фазы MgAl_2O_4 ; 2) в материале 2 зафиксированы следы фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

тура шпинели имеет две фазы, различающиеся периодами кристаллических решеток. Одна из них имеет период решетки $a = 0,8086$ нм, вторая — $a = 0,8068$ нм. Эти значения позволяют предположить, что первая фаза является твердым раствором MgO в $MgAl_2O_4$, а вторая — твердым раствором Al_2O_3 в $MgAl_2O_4$. Обе фазы присутствуют в одинаковом количестве, а содержание $\alpha-Al_2O_3$ превышает суммарное количество этих фаз $\sim$ в 1,7 раза. Кроме того, в данном материале фиксируются следы $\gamma-Al_2O_3$.

Следует отметить наличие низкотемпературных модификаций оксида алюминия ($\gamma-Al_2O_3$ и $\beta-Al_2O_3$) в малом количестве — в первом материале, и в виде следов — во втором материале. Для материала 2 не фиксируется наличие натрийсодержащих фаз в отличие от материала 1. Это, по-видимому, связано с образованием шпинельной фазы (вместо натрий-алюминатной). При этом оксид натрия выводится из объема спекаемого образца в виде пара $Na_2O\uparrow$.

Сравнительный анализ данных, полученных методом РФА и петрографическим методом

Для получения более полной и четкой картины относительно фазового состава спеченных алюмооксидных материалов необходимо провести сравнение данных, полученных ме-

тодом РФА и петрографическим методом. Это связано с тем, что каждый из этих методов имеет определенные преимущества и, в то же время, каждому из них свойственны некоторые ограничения. Например, РФА дает объективную картину по содержанию кристаллических фаз, однако не идентифицирует аморфные фазы. Кроме того, возникают трудности по идентификации фаз, содержание которых мало (менее 0,5%). Петрографический метод позволяет определять аморфные фазы и малые количества примесных кристаллических фаз. Однако в случае крайне неравномерного распределения малых количеств примесных фаз в объеме спеченного материала могут возникать случайные ошибки из-за непопадания исследуемой примесной фазы в состав иммерсионного препарата (поскольку иммерсионный препарат — это микропроба, взятая петрографом для анализа из произвольно выбранной точки объема материала). Кроме того, существует определенная вероятность субъективной ошибки.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, наблюдается удовлетворительное совпадение по идентифицируемым фазам в спеченном материале.

Для материала 1 вид и количество доминирующей фазы $\alpha-Al_2O_3$ одинаково определены обоими методами. При этом петрографиче-

Таблица 2

Сравнительные данные по фазовому составу керамических образцов, определенному методом РФА и петрографическим методом

Содержание в исходном сплаве Al-Mg (по массе), %	Метод РФА		Петрографический метод	
	Фаза	Содержание фазы, %	Фаза	Содержание фазы, %
0,6	$\alpha-Al_2O_3$	95	$\alpha-Al_2O_3$	9—94
	$\gamma-Al_2O_3$	3		
	$\beta-Al_2O_3$	0,5		
	$\beta-NaAlO_2$	1,5	$MgAl_2O_4$ (фаза в начальной стадии кристаллизации)	6—8
	$MgAl_2O_4$	следы		
6,0	$\alpha-Al_2O_3$	63	$\alpha-Al_2O_3$	85
	$MgAl_2O_4$	37		
	$\gamma-Al_2O_3$	следы	$MgAl_2O_4$	15

ский метод не идентифицирует малые количества кристаллических фаз ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюминат натрия β -модификации), фиксируемые методом РФА. Однако петрографический метод определяет существенное количество фазы алюминиево-магнезиальной шпинели (6—8%), находящейся в начальной стадии кристаллизации (РФА фиксирует эту фазу только в качестве следов).

Для материала 2 вид доминирующих кристаллических фаз ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgAl_2O_4), определенный петрографическим методом и методом РФА, совпадает. Количественное соотношение этих фаз, установленное данными методами, отличается: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4=1,7$ — по методу РФА, и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4=5,6$ — петрографический метод. Такое расхождение может быть связано со статистическим аспектом при использовании петрографического метода анализа.

Наиболее близкими к фактическому фазовому составу являются данные, полученные методом РФА.

Заключение

На основе данных рентгенофазового и петрографического анализов установлено, что доминирующими фазами в спеченном материале, полученном с использованием метода химического диспергирования сплавов $\text{Al-Mg}_{0,6\%}$ и $\text{Al-Mg}_{6\%}$, являются оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алюминиево-магнезиальная шпинель (Al_2MgO_4). Определено, что увеличение массовой доли магния в исходном сплаве приводит к увеличению количества шпинельной фазы — Al_2MgO_4 в 2 раза в спеченном материале.

Список литературы

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А. и др. Прочная и особопрочная керамика на основе оксида алюминия и частично-стабилизированного диоксида циркония // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 32—34.
2. Лашнева В.В., Крючков Ю.Я., Сохань С.В. Биокерамика на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 1998. № 11. С. 26—28.
3. Омаров А.Ю., Бадаев Ф.З., Трифонов Ю.Г. Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования // Новые огнеупоры. 2012. № 10. С. 32—35
4. Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И. и др. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структуры // В кн.: Физикохимия ультрадисперсных систем. — М.: Наука, 1987. С. 151—157.
5. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов: пер. с англ. М.: Мир, 1967. — 528 с.
6. Митин Б.С., Трифонова Н.А., Фомина Г.А., Луцкая Е.Э. Методы исследования структуры и свойств порошковых материалов на основе керамики и металлов: учеб. пособие МВССО РСФСР. М.: МАТИ им. К.Э. Циолковского, 1989. — 79 с.
7. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 1994. — 328 с.

Материал поступил в редакцию 30.05.2013

ОМАРОВ Асиф Юсифович

E-mail: asif.omarov@yandex.ru
Тел.: (495) 276-32-57

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов — керамические материалы, водородная энергетика. Автор 15 научных публикаций.

СИДОРЦОВА Ольга Леонидовна

E-mail: sidortcova@gmail.com
Тел.: (495) 620-47-67

Студентка ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов — керамические материалы.

**ТРИФОНОВ
Юрий Геннадьевич**

E-mail: xrikx@mail.ru
Тел.: (495) 276-33-24

Аспирант кафедры материаловедения и ТКМ, ведущий инженер научно-исследовательского отдела ФГБОУ ВПО МГИУ. Автор шести научных публикаций. Сфера научных интересов – новые композиционные материалы и керамические материалы на основе оксида алюминия.

**ШЛЯПИН
Анатолий Дмитриевич**

E-mail: ashliapin@list.ru
Тел.: (495) 675-61-92

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и ТКМ ФГБОУ ВПО МГИУ, заслуженный работник Высшей школы РФ. Сфера научных интересов – материаловедение, физика металлов и композиционных материалов. Автор более 130 научных работ, в том числе 7 монографий, 35 авторских свидетельств и патентов.