

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук П. А. Куценко, канд. техн. наук К. И. Куценко,
канд. техн. наук Ю. А. Крахмаль,
Э. Л. Карякина, канд. техн. наук Ю. Е. Мишнева
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния температуры обжига на микроструктуру корундовой керамики

Введение

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология высокоогнеупорных корундовых особоплотных изделий [1—4], которые успешно используются многими отраслями промышленности в различных газовых средах и расплавах при температуре службы до 1850 °С. Ввиду простоты оборудования, относительно невысокой стоимости форм и оснастки, среди методов формования корундовых керамических изделий шликерное литье в гипсовую форму занимает значительное место [5]. В зависимости от толщины стенки и конфигурации изделия применяют два способа шликерного литья: сливной и наливной. Исследованиями [6, 7] установлены составы водных глиноземистых шликеров для сливного и наливного способов формования корундовой керамики.

Известно, что структура и свойства корундовой керамики во многом зависят от температуры ее обжига, времени выдержки при конечной температуре, теплового агрегата, одностадийного либо многостадийного обжига и ряда иных факторов [1]. В работах [8, 9] проведены исследования влияния температуры и режима термообработки корундовой керамики, изготовленной методом шликерного литья сливным и наливным способами, на ее физико-механические свойства. Однако, процессы структурообразования, протекающие в результате обжига при различной температуре, исследованы не были. Поэтому проведение исследований микроструктуры корундовой керамики, полученной методом шликерного литья в гипсовые формы, в зависимости от температуры ее обжига является актуальным и представляет научный интерес. В настоящей работе приведены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали те же образцы, которые были изготовлены в работе [9] из водных шликеров на основе реактивного глинозема α -формы с содержанием Al_2O_3 более 99 %, удельной поверхностью $\sim 9 \text{ м}^2/\text{г}$ и преимущественным размером частиц $\sim 0,2\text{--}1,5 \text{ мкм}$. Глиноземистый шликер состава 1, влажностью 30 %, содержал диспергирующую (на основе карбоновой кислоты с $\text{pH}=7$ и плотностью $1,20 \text{ г}/\text{см}^3$) и упрочняющую сырец (водный дисперсный полимер с $\text{pH}=7$ и плотностью $1,07 \text{ г}/\text{см}^3$) добавки в виде жидкостей. Глиноземистый шликер состава 2, влажностью 20 %, содержал только диспергирующую добавку. Образцы были обожжены по кратковременному одностадийному режиму с выдержкой при максимальной температуре 2 ч при температурах 1000, 1200, 1300 и 1400 °С в лабораторной электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями и при температурах 1500 и 1580 °С в лабораторной электрической криптоловой печи. Исследования микроструктуры проводили на электронном микроскопе просвечивающего типа ЭМВ-100 А на шлифах, изготовленных из указанных образцов.

Результаты и их обсуждение

В образцах корундовой керамики обоих составов после обжига при 1000 °С отмечается начало процесса спекания, которое сопровождается увеличением прочности структуры образцов, что коррелирует с результатами петрографических исследований и физико-механическими свойствами указанных образцов, приведенными в работе [9]: значения предела прочности при сжатии образцов после обжига при 1000 °С возрастают в $\sim 1,8$ раза для образцов состава 1 (с 6,6 до 12,0 Н/мм²) и $\sim 2,3$ раза для образцов состава 2 (с 8,3 до 19,5 Н/мм²), а значения открытой пористости уменьшаются в $\sim 1,1$ раза для образцов обоих составов (с 37,0 до 35,5 % для образцов состава 1 и с 35,2 до 33,2 % для образцов состава 2) по сравнению с образцами после обжига при 800 °С. В образцах после обжига при 1000 °С состава 1 отмечается мелкоячеистая структура из равномернoзернистых частиц Al_2O_3 размером 0,7—1,4 мкм, преимущественно плотно прилегающих друг к другу, а также наблюдается начальная стадия рекристаллизации зерен корунда (рис. 1, а). В образцах состава 2 после обжига при 1000 °С отмечается неупорядоченная структура,

состоящая из хаотически расположенных плохо сформированных образований из частиц Al_2O_3 размером 0,8—1,2 мкм (рис. 1, б).

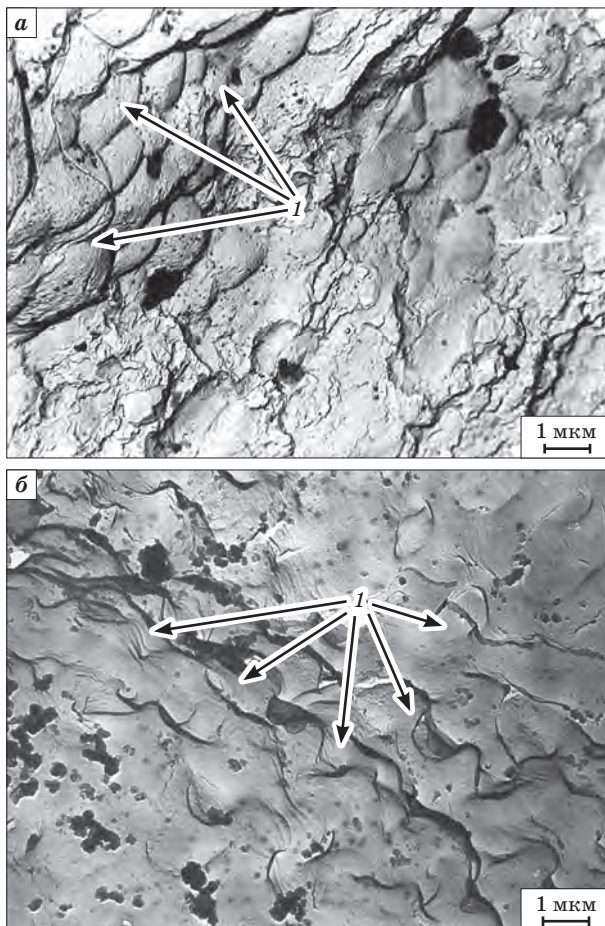


Рис. 1. Микроструктура образцов корундовой керамики состава 1 (а) и состава 2 (б) после обжига при 1000 °С, где 1 — частицы корунда

С повышением температуры обжига образцов корундовой керамики обоих составов до 1200 °С происходит уплотнение структуры и отмечается рекристаллизация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, после обжига при 1200 °С образец состава 1 (рис. 2, а) представлен смешанной структурой, состоящей из частиц Al_2O_3 разной конфигурации и разной степени рекристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одна

из образующихся структур представляет собой тонкие пластинчатые частицы размером 0,4—0,6 мкм с признаками кристаллографической огранки. Образец состава 2 (рис. 2, б) после обжига при 1200 °С в свою очередь также представлен мелкозернистой структурой с размером частиц ~ 0,3—0,8 мкм.

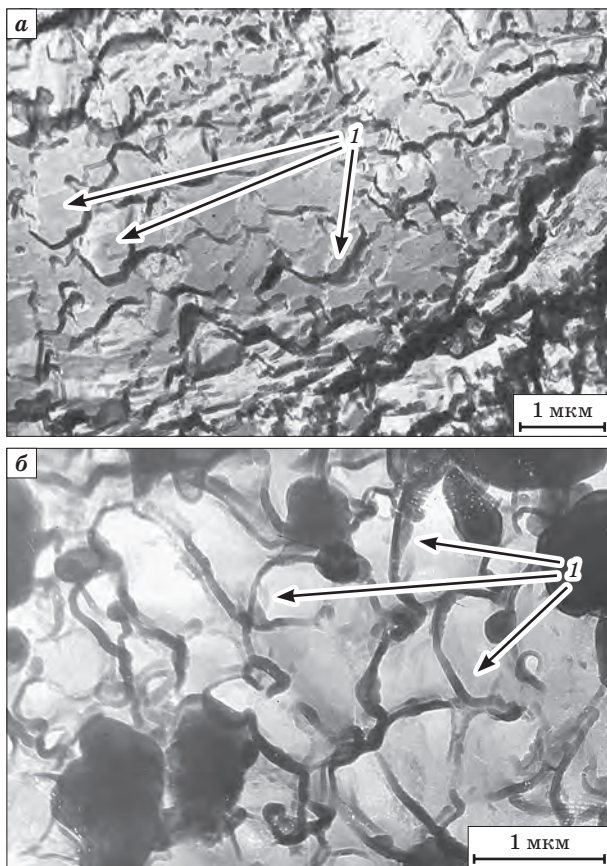


Рис. 2. Микроструктура образцов корундовой керамики состава 1 (а) и состава 2 (б) после обжига при 1200 °С, где 1 — частицы Al_2O_3

При повышении температуры обжига образцов обоих составов до 1300 °С отмечается интенсификация их спекания, что также коррелирует с результатами петрографических исследований и физико-механическими свойствами образцов двух составов, приведенными в работе [9]: значения предела

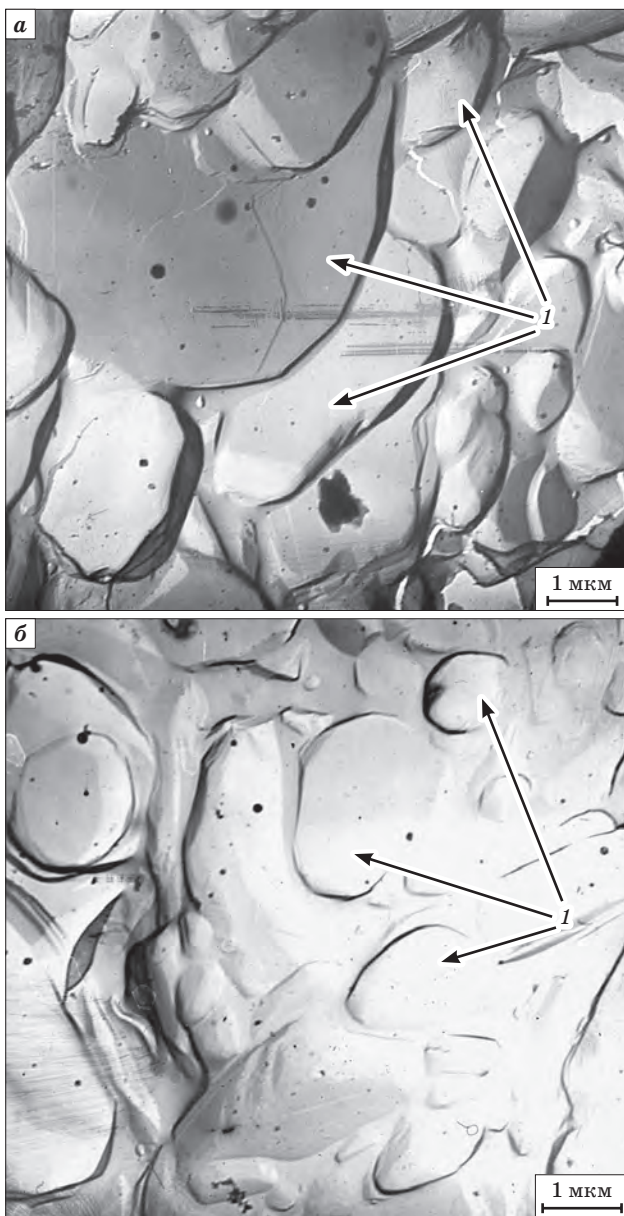


Рис. 3. Микроструктура образцов корундовой керамики состава 1 (а) и состава 2 (б) после обжига при 1400 °С, где 1 — частицы корунда

прочности при сжатии образцов после обжига при 1300 °С возрастают в ~ 2,6 раза для образцов состава 1 (с 110 до 250 Н/мм²) и ~ 2,3 раза для образцов состава 2 (с 90 до 226 Н/мм²), а значения открытой пористости уменьшаются в ~ 1,3 раза для образцов двух составов (с 31,4 до 24,6 % для образцов состава 1 и с 34,1 до 26,8 % для образцов состава 2) по сравнению с образцами после обжига при 1200 °С.

В образцах после обжига при 1400 °С состава 1 (рис. 3, а) наблюдаются в значительной мере кристаллы корунда таблитчатого вида, которые сложены друг с другом внахлест («рыбья чешуя») с размером частиц ~ 0,5—5,5 мкм, преобладающим — ~ 2,5—3,0 мкм, начало образования и формирования которых можно наблюдать после обжига при 1000 °С (рис. 1, а). Микроструктура образцов после обжига при 1400 °С состава 2 (рис. 3, б) представлена частицами с преобладающим размером ~ 1,5—2,0 мкм, которые соединены между собой межкристаллическими прослойками, также отмечаются отдельные частицы округлой и овальной формы размером ~ 0,5—3,5 мкм.

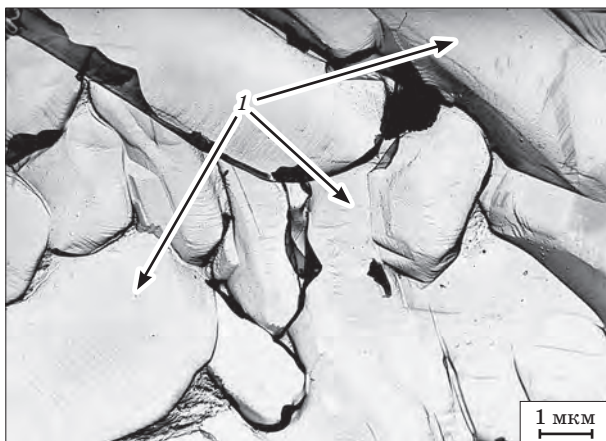


Рис. 4. Микроструктура образца корундовой керамики состава 2 после обжига при 1500 °С, где 1 — зерна корунда

Микроструктура образцов корундовой керамики обоих составов после обжига при 1500 °С подобна. Образцы представлены тонкозернистой структурой, которая складывается из рекристаллизованных зерен корунда, размером ~ 0,5—5,5 мкм, преобладающим — ~ 1,5—2,0 мкм, среди которых также наблюдаются и более крупные зерна α -Al₂O₃ размером ~ 2—8 мкм. Некоторые

зерна α - Al_2O_3 имеют кристаллографическую огранку. На рис. 4 приведена микроструктура образца состава 2 после обжига при 1500°C .

На рис. 5 приведена микроструктура образцов корундовой керамики после обжига при 1580°C состава 1 (а) и 2 (б). Образцы обоих составов представлены тонкозернистой структурой из хорошо сформированных и практически бездефектных зерен α - Al_2O_3 размером $\sim 0,5$ — $3,0$ мкм, среди которых наблюдаются и более крупные зерна размером ~ 5 — 10 мкм.

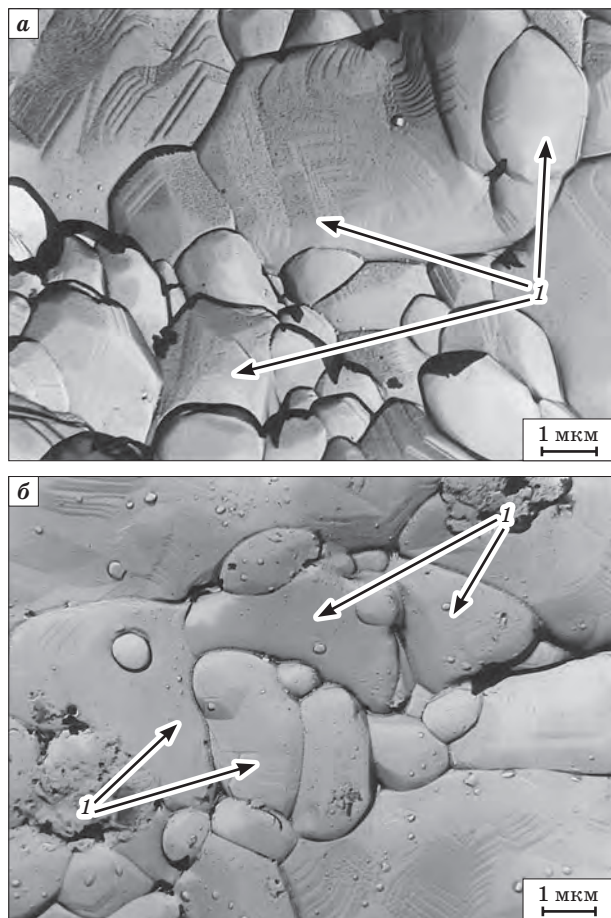


Рис. 5. Микроструктура образцов корундовой керамики состава 1 (а) и состава 2 (б) после обжига при 1580°C , где 1 — зерна корунда

В настоящей работе определена пикнометрическим методом истинная плотность корундового образца состава 1, но обожженного по длительному одностадийному режиму при 1580 °С в промышленной газопламенной печи опытного производства АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» с выдержкой 8 ч [9]. Полученное значение показателя истинной плотности составляет 3,956 г/см³, что согласуется с имеющимися литературными данными [10], а также принятым в работе [9] для расчета общей пористости корундовых образцов значением истинной плотности корунда 3,96 г/см³. Кажущаяся плотность этого образца составляет, по данным [9], 3,93 г/см³ или 99,3 % от полученного фактического значения его истинной плотности.

Заключение

Методом электронномикроскопического анализа исследована микроструктура образцов корундовой керамики двух составов, изготовленной методом шликерного литья. Установлено, что, независимо от состава образцов, после обжига при 1000 °С наблюдаются начальные стадии спекания и рекристаллизации зерен корунда, а после обжига при 1200 °С — уплотнение структуры и рекристаллизация α -Al₂O₃. После обжига при 1400 °С микроструктура образцов состава 1 представлена в значительной мере кристаллами корунда таблитчатого вида, размером частиц ~ 0,5—5,5 мкм, преобладающим — ~ 2,5—3,0 мкм, а состава 2 — отдельными частицами округлой и овальной формы, размером ~ 0,5—3,5 мкм, преобладающим — ~ 1,5—2,0 мкм, соединенными между собой межкристаллическими прослойками. Микроструктура образцов корундовой керамики обоих составов после обжига при 1500 °С подобна и состоит из рекристаллизованных зерен корунда, размером ~ 0,5—5,5 мкм, преобладающим ~ 1,5—2,0 мкм, среди которых также наблюдаются и более крупные зерна α -Al₂O₃ размером ~ 2—8 мкм. После обжига при 1580 °С микроструктура образцов представлена плотной тонкозернистой структурой из хорошо сформированных практически бездефектных зерен корунда размером ~ 0,5—3,0 мкм, среди которых наблюдаются зерна размером ~ 5—10 мкм.

Библиографический список

1. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. Корундовые огнеупоры и керамика. Москва : Металлургия, 1981. 267 с.

2. Корундовые огнеупоры и керамика / П. П. Криворучко и др. *Научные исследования по технологии и службе огнеупоров. К 70-летию Украинского научно-исследовательского института огнеупоров*. Харьков : Каравелла, 1997. С. 167—185.

3. Разработка и производство корундовой керамики / П. П. Криворучко и др. *Передовая керамика — третьему тысячелетию* : тез. докл. междунар. науч. конф., г. Киев, 5—9 нояб. 2001 г. Киев : Украина, 2001. С. 149.

4. Корундовая керамика, разработанная и изготавливаемая ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» / П. П. Криворучко и др. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2006. № 2. С. 65—69.

5. Добровольский А. Г. Шликерное литье. Москва : Metallurgy, 1977. 240 с.

6. Влияние количества диспергирующей и упрочняющей добавок на реологические свойства глиноземистых шликеров и образцов корундовой керамики / В. В. Мартыненко и др. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., г. Харьков, 11—12 мая 2016 г. Харьков : Оригинал, 2016. С. 30—32.

7. Исследование реологических свойств глиноземистых шликеров, содержащих новые диспергирующую и упрочняющую добавки / В. В. Мартыненко и др. *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Харків : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2016. № 116. С. 98—109.

8. Влияние температуры обжига на спекание корундовой керамики, изготавливаемой методом шликерного литья / В. В. Мартыненко и др. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., г. Харьков, 14—15 мая 2019 г. Харьков : ДІСА ПЛЮС, 2019. С. 21—22.

9. Исследование влияния температуры и режима термообработки на свойства корундовой керамики, изготавливаемой шликерным литьем из реактивного глинозема / В. В. Мартыненко и др. *Научные исследования по огнеупорам и технической керамике : сб. науч. тр.* Харьков : АТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного», 2019. № 119. С. 67—81. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.119.07>.

10. Павлушкин Н. М. Спеченный корунд. Москва : Госстройиздат, 1961. 209 с.

References (transliterated):

1. Kajnarskiy I. S., Degtjareva Je. V., Orlova I. G. *Korundovye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. Moscow, Metallurgiya Publ. [Metallurgy], 1981. 267 p. (in Russian).

2. Krivoruchko P. P., P'janyh N. L., Kabakova I. I., Girich N. A., Barannik Yu. P., Rabinkov L. G., Denisenko E. A. *Korundovye ogneupory i keramika* [Corundum refractories and ceramics]. *Nauchnye issledovanija po tehnologii i sluzhbe ogneuporov. K 70-letiju Ukrain'skogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ogneuporov* [Scientific research on technology and service refractories. To the 70th anniversary of the Ukrainian Research Institute of Refractories]. Kharkov, Karavella Publ., 1997, pp. 167—185 (in Russian).

3. Krivoruchko P. P., P'janyh N. L., Girich N. A., Barannik Ju. P., Denisenko E. A., Svetlichnyj E. A. *Razrabotka i proizvodstvo korundovoj keramiki* [Development and production of corundum ceramics]. *Peredovaja keramika — tret'emu tysjacheletiju. Tezisy dokladov mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii*, Kiev, 5—9 nojabrja 2001 [Advanced ceramics — the third millennium. Abstracts of Int. Sci. Conf, Kiev, 5—9 of November, 2001]. Kiev, Ukraina Publ., 2001, p. 149 (in Russian).

4. Krivoruchko P. P., P'janyh N. L., Denisenko E. A., Svetlichnyy E. A. Korundovaja keramika, razrabotannaja i izgotavlivaemaja OAO "UkrNIIO imeni A. S. Berezhnogo" [Corundum ceramics developed and manufactured by OJSC "The Ukrainian Research Institute of Refractories named after A. S. Berezhnoy"]. *Metallurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost'* [Metallurgical and mining industry]. 2006, no. 2, pp. 65—69 (in Russian).

5. Dobrovolskij A. G. *Shlikernoje lit'e* [Slip casting]. Moscow, Metallurgija Publ. [Metallurgy], 1977. 240 p. (in Russian).

6. Martynenko V. V., Mishneva Ju. E., Kushchenko K. I., Krahmal' Ju. A., Karjakina Je. L. Vlijanie kolichestva dispergirujushhej i uprochnjajushhej dobavok na reologicheskie svojstva glinozemistyh shhlikerov i obrazcov korundovoj keramiki [The effect of the amount of dispersing and hardening additives on the rheological properties of alumina slips and samples of corundum ceramics]. *Tehnologija i primenenie ogneuporov i tehnichejskoj keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoj nauchno-tehnichejskoj konferencii*, Kharkov, 11—12 May 2016 [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Techn. Conf., Kharkov, 11—12 May 2016]. Kharkov, Original Publ., 2016, pp. 30—32 (in Russian).

7. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Mishneva Ju. E., Kushchenko K. I., Krahmal' Ju. A., Karjakina Je. L. Issledovanie reologicheskikh svojstv glinozemistyh shlikerov, sodержashhijh novye dispergirujushhuju i uprochnjajushhuju dobavki [Study of the rheological properties of alumina slips containing new dispersing and hardening additives]. *Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAVED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2016, no. 116, pp. 98—109 (in Russian).

8. Martynenko V. V., Kushchenko K. I., Krahmal' Ju. A., Mishneva Ju. E. Vlijanie temperatury obzhiga na spekanie korundovoj keramiki, izgotavlivaemoj motodom shlikernogo lit'ja [The influence of firing temperature on sintering of corundum ceramics produced by slip casting]. *Tehnologija i primenenie ogneuporov i tehnichejskoj keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoj nauchno-tehnichejskoj konferencii*, Kharkov, 14—15 May 2019 [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Techn. Conf., Kharkov, 14—15 May 2019]. Kharkov, DISA PLUS Publ., 2019, pp. 21—22 (in Russian).

9. Martynenko V. V., Primachenko V. V., Kushchenko K. I., Krahmal' Ju. A., Mishneva Ju. E. Issledovanie vlijanija temperatury i rezhima termoobrabotki na svojstva korundovoj keramiki, izgotavlivaemoj shlikernym lit'em iz reaktivnogo glinozema [The investigation of the effect of temperature and heat treatment mode on the properties of corundum ceramics manufactured by slip casting from reactive alumina]. *Nauchnye issledovaniya po ogneuporam i tehnichejskoj keramike: sb. nauch. tr.* [Scientific Researches on Refractories and Technical Ceramics : Coll. Sci. Proc.]. Kharkov, AT "UkrNDIV imeni A. S. Berezhnogo" Publ., 2019, no. 119, pp. 67—81 (in Russian).

10. Pavlushkin N. M. *Spechennyj korund* [Sintered corundum]. Moscow, Gosstrojizdat Publ., 1961, 209 p. (in Russian).

*Рецензенты: д-р техн. наук Путах Я. Н.,
канд. техн. наук Гальченко Т. Г.*