

УДК 666.762.11

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОКОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ РАЗРАБОТАННОГО СОСТАВА

**А. А. АЛЕКСЕЕНКО, Ю. А. АЛЕКСЕЕНКО, Е. В. СОБОЛЕВ,  
Г. В. ПЕТРИШИН, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ,  
М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

**Ключевые слова:** технологический процесс, полусухое прессование, электрокорунд, связка, шихта, термообработка, водород, микротвердость

### **Введение**

Срок службы и эксплуатационные характеристики термостойких и огнеупорных материалов существенно зависят от качества керамической связки [1]. Установлено [1], [2], что прочностные свойства керамической связки в значительной мере определяются соотношением в ней кристаллической фазы и стеклофазы. Также для каждого случая получения керамических и стеклокерамических материалов разрабатывается техпроцесс их формирования, включающий режимы отжига в контролируемых газовых средах – как инертных, так и восстановительных [2], [3]. Отжиг уже готовых керамических изделий в восстановительных средах сопряжен с рядом деструктивных процессов, приводящих к уменьшению их прочностных характеристик и разрушению матрицы керамических материалов. В частности, результаты экспериментов по компьютерному моделированию влияния водорода на прочностные свойства нанокерамик свидетельствуют о том, что наличие примесей водорода в керамических материалах приводит к значительному уменьшению их прочности [4]. Изучение подобных процессов является необходимым звеном в случае последующего применения керамик модифицированного состава в качестве высокопрочных и термостойких конструкционных матриц, предназначенных для работы в агрессивных средах [4]. Для полупроводниковых соединений типа ZnSe с изовалентными примесями теллура или кислорода (ZnSe(TeSe, OSe)) в случае термообработки в водороде наблюдается разрушение или трансформация центров излучательной рекомбинации (ЦИР) – в результате взаимодействия водорода с кислородом, входящим в состав ЦИР, имеющих структуру  $VZnZnIOSe$ , причем центры со структурой  $ZnIVZnTeSe$  сохраняют химическую инертность по отношению к водороду [5]. В общем случае накопление водорода приводит к особой разновидности коррозионного растрескивания материалов – водородной хрупкости, что является особенно актуальным для материалов, применяемых в атомной энергетике. Высокая реакционная способность водорода является следствием высокой проницаемости протонов, которые находятся в ряде распространенных веществ типа паров воды, кислотах или других водородсодержащих соединениях (в частности, электролитах) [6]. Такая зависимость вызывает необходимость строгого контроля содержания водорода в материалах различного химического состава и проведения учета циклов «наводороживания» веществ, под-

верженных термообработке в среде  $H_2$  – с целью недопущения возникновения несчастных случаев в результате возникновения чрезвычайных ситуаций. Необходимо отметить, что для ряда материалов влияние водорода приводит к возникновению альтернативных механизмов пластической деформации, таких как межзеренное скольжение, ротационная деформация и миграция границ зерен [4]. Так, авторы работы [7] установили существенное (до 30 %) снижение модуля сдвига при электролитическом насыщении поликристаллического алюминия водородом, которое не сопровождалось потерей пластичности и изменением электросопротивления.

### **Экспериментальная часть. Приготовление образцов**

Получение образцов керамических заготовок, предназначенных для проведения исследований влияния водорода на процессы структурообразования готовых керамических изделий, начинается от изучения особенностей формирования керамической связки разработанного состава, которая уже на начальном этапе синтеза шихты наиболее однородно заполняет пустоты, образуемые между зернами электрокорунда (путем их обволакивания).

Исходная связка готовилась на основе следующих химических веществ (степень химической чистоты – хч):  $SiO_2$  (50 мас. % – в виде молотого кварца);  $Al_2O_3$  (12 мас. %); измельченное бутылочное (прозрачное) стекло (10 мас. %);  $ZrO_2$  (1 мас. % – вводился в виде нитрата Zr),  $ZnO$  (2 мас. %);  $MgO$  (3 мас. %);  $H_3BO_3$  (8 мас. %);  $H_3PO_4$  (1 мас. %); жидкое стекло (раствор метасиликата натрия – 13 мас. %). После однородного перемешивания в шаровой мельнице смесь увлажнялась (до 3–5 %) и прессовалась в виде брикетов. Полученные брикеты сушились на воздухе ( $T = 50$  °С, 5 ч) и спекались в муфельной электрической печи до  $T = 900$  °С ( $T_{\text{выд}} = 1$  ч). Далее брикеты размалывались и измельчались в фарфоровой ступке до состояния порошка с размером частиц не более 1 мм. Доизмельчение полученного порошка проводилось в планетарной мельнице «Пульверизетте 5» (мельющая среда и стаканы для помола – двуокись циркония, 94,8 %  $ZrO_2$ ) до состояния частиц с размером не более 100–200 мкм. Режим помола подбирался экспериментально. Окончательный рассев по фракциям проводился на вибрационном ситовом грохоте «Аннализетте 3» через два сита с размером ячейки 140 мкм и 100 мкм (частицы с размером  $d \geq 140$  мкм отправлялись на домалывание).

Синтезированная связка обладала микротвердостью 2353 МПа (по Виккерсу 235HV, Роквеллу 21HRC), и для нее не наблюдалось растрескивания структуры из расплавленного состояния ( $T = 1100$  °С) при инерционном остывании до комнатной температуры.

С применением связки разработанного состава методом полусухого прессования были получены образцы абразивной керамики в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 3–4 мм. Температура формирования конечных изделий соответствовала температуре полного стеклования и растекания связки и составляла 1290 °С. Для их изготовления применялся как белый электрокорунд марки 14А зернистости 40П, так и хромистый электрокорунд, полученный из отработанных абразивных кругов, а также использовалось следующее технологическое оборудование:

- ручной гидравлический пресс;
- шаровая фарфоровая мельница (объемом 5 л), в которой проводилось перемешивание готовой шихты до однородного состояния при постоянном увлажнении;
- вентилируемый сушильный шкаф СНОЛ – 3,5.3,5.3,5/3,5-2В: предназначался для сушки отпрессованной заготовки на воздухе в течение 5–7 ч при  $T = 120$  °С;
- электрическая печь SNOL 80/1300 К: использовалась для конечного спекания отпрессованной заготовки до состояния готового изделия.

Необходимо отметить, что концентрация электрокорунда составляла 90–95 мас. %, остальное – керамическая связка разработанного состава. Связка и электрокорунд гомогенно перемешивались в шаровой мельнице (объем барабана составлял 5 л) в течение 0,5–1 ч, а затем при постоянном увлажнении водным раствором ПВА – в течение 1,5–2 ч. Готовая шихта помещалась в герметичный пластиковый контейнер и сохраняла свои свойства (пластичность, рассыпчатость и возможность прессования заготовок) в течение порядка 5–7 дней.

### Результаты исследований

С целью установления процесса взаимодействия электрокорунда с многокомпонентной связкой разработанного состава методом рентгенофазового анализа (РФА) проводилось изучение фазовых превращений, протекающих как в самом электрокорунде, так и в электрокорунде, содержащем указанную связку при их термообработке на воздухе в интервале температур 50–1290 °С (время выдержки 1 ч) (рис. 1). Отдельно изучалось влияние водорода на получаемые образцы электрокорундовой керамики (при  $T = 1100$  °С) (рис. 2). Для изучения процессов фазообразования, протекающих в отпрессованной заготовке при ее спекании на воздухе, был выбран рассев отработавшего шлифовального круга, изготовленного на основе хромистого электрокорунда. Исходная шихта двух типов (содержащая и не содержащая связку) спрессовывалась в плоские таблетки диаметром ~ 20 мм и толщиной 3–4 мм (применялось ручное прессование с усилием 100 кгс/см<sup>2</sup>). Съемка РФА-спектров проводилась на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7». Дешифровка спектров осуществлялась с помощью программы Rcpdfwin. Режим съемки: интервал углов дифракции составлял 25,00°–70,00° (меньшие углы не рассматривались из-за отсутствия монохроматора); экспозиция – 1 с; шаг съемки – 0,020°; излучение рентгеновской трубки – Cu(29),  $\lambda_{K\alpha} = 1,541$  нм; использовался  $\beta$ -фильтр – Ni (28); щель горизонтальная (на трубке) – 6 мм; щель Соллера – 1,5°; щель вертикальная (на трубке) – 1 мм; щель Соллера – 1,5°; щель вертикальная (на детекторе) – 0,25 мм; щель горизонтальная, регулируемая (на детекторе) – 10 мм; напряжение – 40 кВ; сила тока – 20 мА; в процессе съемки производилось вращение образца.

Видно (рис. 1), что введение связки увеличивает интенсивность пиков дифракции, соответствующих хромистому электрокорунду. Такая зависимость, возможно, связана с ростом как количества, так и дисперсии размеров кристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющих основу абразивных зерен. То есть при спекании происходит взаимодействие и поверхности абразивного зерна, и мелких кристаллов электрокорунда со связкой, что вызывает перекристаллизацию присутствующей  $\gamma$ -фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ее  $\alpha$ -модификацию: при инерционном остывании изделий начиная с температур более 700 °С (рис. 1). Этот процесс вызывает также наблюдаемое уширение и размывание пиков дифракционных максимумов.

Проведение расчета размера частиц из уширения основных пиков дифракции по формуле Шерера не представлялось возможным, так как формула Шеррера неприменима для кристаллов, размеры которых больше 0,1–0,2 мкм [8].

На рис. 2 приводятся зависимости в изменениях РФА-спектров таблеток из абразива марки 14А, прошедших структурирующую обработку в среде водорода. Видно, что при увеличении температуры обработки в водороде (до 1100 °С) происходят межфазовые превращения, приводящие к снижению интенсивности отмеченных пиков рентгеновской дифракции. Вероятно, благодаря высокой реакционной способности водорода и пористости самой таблетки происходит снижение степени кристалличности структуры керамической заготовки и она становится более «рентгеноаморфной», т. е. на поверхности абразивных зерен происходит формирование атомов восстанавливаемого алюминия

или снижение их валентности, что вызывает образование промежуточных соединений и «растравливает» структуру абразивного материала.

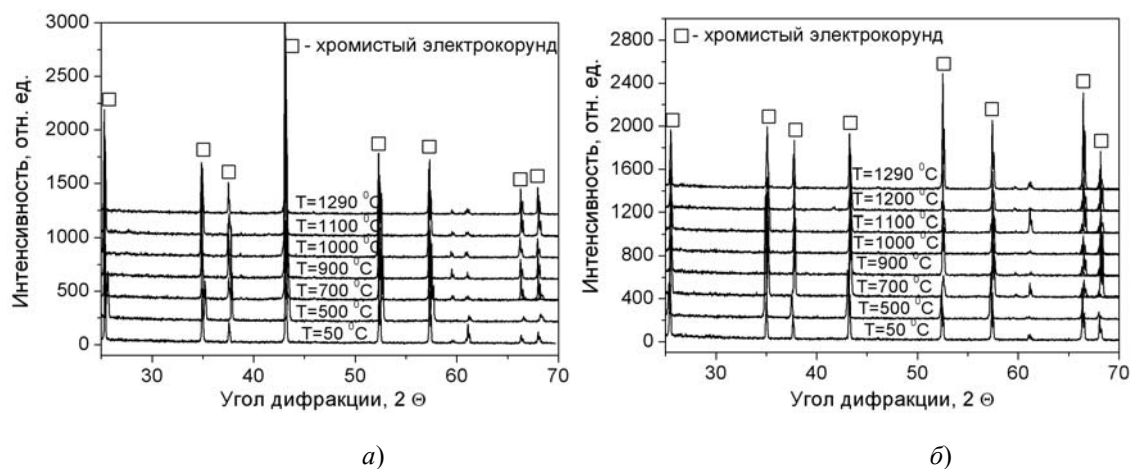


Рис. 1. РФА-спектры хромистого электрокорунда, отожженного на воздухе в течение 1 ч при указанных температурах:  
*a* – электрокорунд содержит связку; *б* – электрокорунд не содержит связку

Изучение микротвердости электрокорундовой керамики (сравнительные РФА-спектры которой приводятся на рис. 2) показало, что обработка в водороде вызывает уменьшение ее микротвердости в  $\sim 2,8$  раза (до обработки в водороде при  $T = 1100$  °C  $\langle HV \rangle = 5150$ , после обработки –  $\langle HV \rangle = 1850$ ). Измерения проводились согласно ГОСТ 19202–80 «Инструмент абразивный. Измерение твердости методом вдавливания шарика» и ГОСТ Р 52587–2006 «Инструмент абразивный. Обозначение и методы измерения твердости». Измерение микротвердости исходной расплавленной керамической связки после обработки в водороде при  $T = 400$  °C (1 ч) показало уменьшение ее микротвердости с 235 HV до 195 HV (на 17 %). Сделанные измерения микротвердости позволяют предположить, что варьируя температуру и время обработки в контролируемой газовой среде (водород), на связке одного типа становится возможным менять твердость получаемых на основе электрокорунда керамических изделий по всей их глубине. В связи с вышеизложенным предполагается незначительное снижение прочностных, но не огнеупорных параметров получаемых материалов.

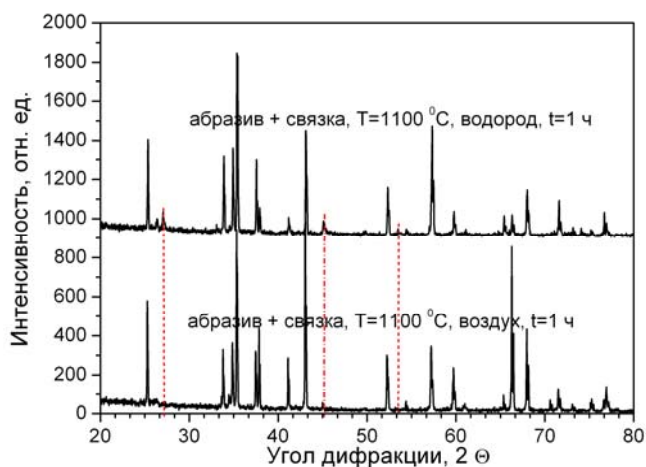


Рис. 2. Сравнительные РФА-спектры таблеток электрокорунда марки 14 А, содержащих керамическую связку разработанного состава, прошедших структурирующую обработку на воздухе и в среде водорода при указанной температуре

Особенностью применения структурирующей обработки в водороде, проводимой по методике, описываемой в работе [9], является сложный характер его взаимодействия как со связкой, так и материалом шихты в целом. Для всех образцов электрокорундовой керамики наблюдалось изменение их внешнего вида – все образцы приобретали темный цвет, что, вероятно, было связано с частичным восстановлением элементов, составляющих основу изделия из состояния высшей валентности до низшей, а также возможным образованием восстановленной фазы элементарного Si.

### **Обсуждение результатов исследований**

Общий случай термодеструкции керамических материалов, прошедших восстановительную обработку подобного рода, хорошо известен и был описан еще в работе [10]. В частности, автором указывалось на разрушение керамических лодочек, используемых для получения гидридных соединений, как результат восстановления окислов элементов, входящих в их состав. При этом предполагалось образование восстановленного кремния в материале лодочки как элемента, негативно влияющего на чистоту химических реакций, протекающих при получении гидридов металлов. Отдельно подчеркивалась необходимость исключения паров воды из среды газавосстановителя (водорода), так как в противном случае происходило его включение в реакции образования гидридных соединений металлов [10]. В нашем случае для получения водорода использовался генератор водорода модели 10.400 осч, производства СКБ «Хроматек», что исключало попадание паров воды в объем кварцевого реактора, в котором проводилась термообработка полученных образцов керамических материалов. С другой стороны, описываемое влияние водорода на структуру алюмосиликатной керамики может иметь и положительное значение. Как уже указывалось ранее, такая структурирующая обработка позволит получать на основании шихты разработанного состава абразивный инструмент с различными функциональными характеристиками. Дополнительно открываются возможности по введению в матрицу рабочей части инструмента микро- и наночастиц металлов (и других веществ, в том числе и абразивных), обычно сгорающих при формировании конечного изделия путем термообработки на воздухе. Результаты исследований также позволят более эффективно получать спаянные металлочермические композиционные материалы, обладающие устойчивостью к воздействию перепадов температур, а также микромеханическим нагрузкам различного рода (вследствие повышения динамической вязкости таких материалов – [11]). Наибольшее практическое значение полученные результаты исследований представляют при изготовлении электровакуумных приборов и их элементной базы (в том числе и конденсаторов). Отдельно необходимо отметить возможность применения подобных электрокорундовых материалов стабилизированного состава для получения изоляторов и диэлектрических подложек в микроэлектронике, а также керамических изделий специального назначения [11].

### **Заключение**

С применением метода полусухого прессования разработана последовательность технологических операций формирования керамических заготовок на основе электрокорунда, предназначенных для изучения процессов фазообразования, протекающих в структуре синтезированных образцов при их термообработке на воздухе и в водороде.

Методом РФА изучены процессы взаимодействия между связкой разработанного состава и материалом шихты в различных газовых средах. Показано, что расплавление и последующая кристаллизация связки вызывает рост как количества, так и дисперсии размеров кристаллов  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$ ;

Установлено, что для полученных образцов электрокорундовой керамики наблюдается эффект «водородной хрупкости», проявляемый в уменьшении ее микротвердости в ~ 2,8 раза.

Предложено, что сформированные материалы могут сохранять свои свойства по огнеупорности и термостойкости даже после высокотемпературной обработки в среде водорода.

Проведенные исследования представляют интерес для проведения анализа и установления зависимостей пределов разрушения, а также изменения функциональных характеристик керамических материалов, подверженных однократному или многократному воздействию водорода при температурах обработки до 1100 °С.

### Литература

1. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, глав. ред. физ.-мат. лит., 1984. – 311 с.
2. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 385 с.
3. Павлушкин, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с.
4. Овидько, И. А. Влияние водорода на прочностные свойства нанокерамик / И. А. Овидько, А. Г. Шейнерман // Materials Physics and Mechanics. – 2011. – № 11. – Р. 76–934.
5. Трансформация дефектной структуры кристаллов селенида цинка под воздействием водорода / Л. П. Гальчинецкий [и др.] // Вопр. атом. науки и техники. – 2005. – № 5. – С. 58–62.
6. Федотов, А. К. Физическое материаловедение : учеб. пособие : в 3 ч. Ч. 3. Материалы энергетики и энергосбережения / А. К. Федотов, В. М. Анищик, М. С. Тиванов. – Минск : Выш. шк., 2015. – 463 с.
7. Спивак, Л. В. Влияние водорода на модуль сдвига поликристаллического алюминия / Л. В. Спивак, Е. А. Лунарская // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, вып. 2. – С. 15–20.
8. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 160 с.
9. ГОСТ 18897–98 (ИСО 4491-2–97) Межгосударственный стандарт. Порошки металлические. Определение содержания кислорода методами восстановления. Потери массы при восстановлении водородом (водородные потери) // Изд. официальное. Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск, 2011. – Режим доступа: <http://standartgost.ru/ГОСТ%2018897-98>.
10. Ключников, Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу / Н. Г. Ключников. – М. : Химия, 1965. – 392 с.
11. Способ изготовления корундовых изделий : пат. (19) RU(11) 2 470 896(13) С1 (51) МПК С04В 35/10 (2006.01) / Ю. К. Непочатов ; патентообладатель : Холдинговая компания «Новосибирский Электровакуумный Завод-Союз» в форме открытого акционер. о-ва. – Заявка № 2011124099/03 ; заявл. 14.06.2011 ; опубл. 27.12.2012 // Бюл. № 36.

Получено 23.11.2017 г.