

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОПЛОТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

dva_vadjik1975@mail.ru

Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.,
Дороганов Е.А., канд. техн. наук, проф.,
Перетокина Н.А., канд. техн. наук, доц.,
Онищук В.И., канд. техн. наук, проф.,
Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук,
Гавшина О.В.

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. В работе проведены исследования различных типов искусственных керамических вяжущих на основе монокристаллического и поликристаллического сырья циркониевого и корундового составов. Установлены закономерности уплотнения композитов, в зависимости от условий формования и исходя из типа исходного сырья. Показана возможность использования данных вяжущих для получения высокоплотных керамических композитов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: глинозем, цирконий, искусственные керамические вяжущие, высококонцентрированные керамические вяжущие, огнеупоры, плотность.

Высокие темпы научно-технического развития современного общества способствуют созданию новых композитов, которые характеризуются высокими эксплуатационными свойствами и способностью работать в экстремальных условиях (высокие температуры, ионизирующее излучение, коррозионное воздействие, перепад температур, вакуум и т.д.). Современные композиционные материалы, независимо от способа их получения, являются результатом сочетания различных компонентов, которые могут отличаться по химическому составу и физическим свойствам [1, 2]. Данное различие по свойствам во многих случаях отрицательно сказывается на основных характеристиках композита, что приводит к снижению качества и долговечности материалов. Для решения задачи по повышению эффективности работы материалов в экстремальных условиях связано

со стремлением достичь максимальной плотности и прочности и в некоторых случаях высокой химической частоты, что способствует формированию оптимальной структуры, характеризующейся высокими значениями эксплуатационных характеристик. Эти подходы осуществляются путем использования различных технологических приемов: изменение типа матриц (природного или искусственного происхождения), применение высокого давления формования, повышенных температур термообработки, использование рационального зернового состава наполнителя и матрицы, высокого химического и фазового сродства керамического вяжущего и заполнителя и т.д. [3, 4]. Одним из перспективных направлений совершенствования методов создания качественных керамических материалов является технология, основанная на использовании нанодисперсных искусственных керамических вяжущих, которые уже на стадии формования обеспечивают оптимальную упаковку частиц твердой фазы с минимальной усадкой после сушки и термообработки, а также характеризующееся повышенной механической прочностью [4].

В данной работе использовались искусственные керамические вяжущие (ИКВ) на основе различных техногенных монокристаллических и поликристаллических материалов корундового и циркониевого составов [5-9]. При выборе сырья исходили из тех позиций, что данный виды материалов характеризуются повышенной плотностью и высокой стойкостью к агрессивным средам (высокая огнеупорность, стойкость к испарению в вакууме при высоких температурах, коррозионная стойкость и т.д.). Получение ИКВ осуществляли методом мокрого помола с постадийной догрузкой материала в условиях повышенной концентрации твердой фазы, основные свойства (табл. 1) которых определяются концентрацией синтезирующегося в процессе помола нанодисперсного компонента.

Таблица 1 – Свойства полученных ИКВ

№	Исходное сырье	Плотность, кг/м ³	Объемная концентрация твердой фазы, %	Относительная влажность, %	Содержание частиц менее 100 нм, %
1	Корунд (монокристаллический) ¹	2740	0,58	18	0,2
2	Корунд (поликристаллический) ²	2300	0,43	23	0,7
3	γ - глинозем	2100	0,45	25	1,1

4	Цирконий (поликристаллический) ³	3620	0,58	14	0,8
5	Цирконий (монокристаллический) ⁴	3700	0,6	13	0,4

¹ измельченные кристаллы сапфиры;

² α-глинозем, полученный путем обжига γ-глинозема;

³ измельченные кристаллы фианита, стабилизированного Y₂O₃;

⁴ диоксид циркония химически чистый.

При получении ИКВ синтез нанодисперсного компонента более интенсивен при использовании поликристаллических исходных материалов (табл. 1, №2-4) с меньшими затратами времени и энергии по сравнению с монокристаллическими материалами. Это является следствием того, что в поликристаллических системах всегда присутствуют дефекты решеток, что существенно снижает взаимосвязь между кристаллами и способствуют более интенсивной механоактивации и диспергированию частиц. Такого рода процесс приводит к незначительному повышению вязкости суспензии (рис. 1, кривые 2-3) с тиксотропным характером течения, а при повышенной концентрации твердой фазы в сочетании с высоким содержанием коллоидной составляющей проявляется незначительный тиксотропно-дилатантный эффект (рис. 1, кривая 4) реологического поведения. Системы на основе монокристаллического сырья характеризуются тиксотропным характером (рис. 1, кривые 1, 5) с низкими значениями

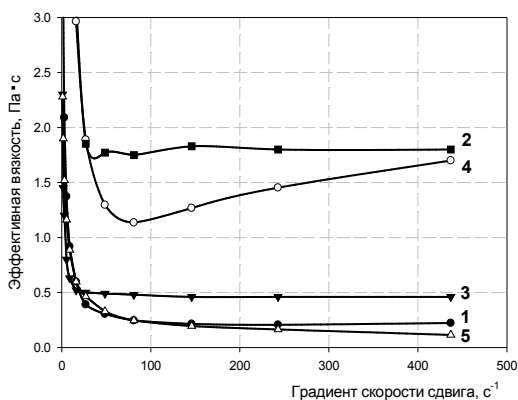


Рисунок 1 – Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига ИКВ различного состава (обозначения см. табл. 1)

вязкости при относительно высоких показателях концентрации твердой фазы (табл. 1), но с незначительным содержанием нанодисперсного компонента [10-13].

При создании плотной структуры керамических материалов стремятся полностью удалить дисперсионную среду и достигнуть минимального содержания газовой фазы (воздух) в материале путем оптимизации зернового состава системы, применением внешних воздействий высокотемпературного спекания. В процессе постадийного синтеза ИКВ за счет механохимического воздействия происходит

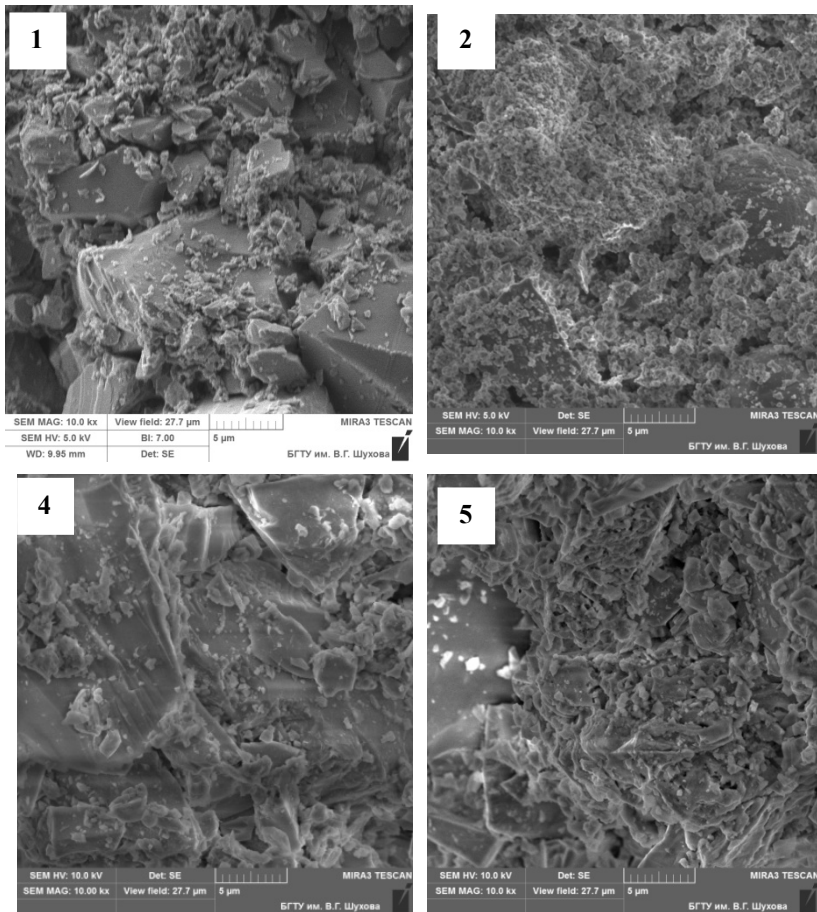


Рисунок 2 – Микрофотографии высушенных образцов на основе различных ИКВ (обозначения см. табл. 1).

измельчение частиц твердой фазы, зерновой состав которой стремится в область оптимального зернового распределения, которая способствует формированию плотной упаковки полидисперсных частиц. Сравнительный анализ структуры образцов из ИКВ поли- и монокристаллического составов показывает существенную разницу в дисперсном составе частиц твердой фазы. Монокристаллические материалы, характеризующиеся прочным каркасом зерен, измельчаются с большей затратой энергии и времени, что приводит к большому разбросу по диаметру частиц, по сравнению с поликристаллическими ИКВ (рис. 2). При измельчении поликристаллических материалов в процессе синтеза суспензий происходит интенсивное уменьшение диаметров частиц, что приводит к существенному увеличению удельной поверхности, которая способствует росту вязкости системы (рис. 1) и влажности.

Уплотнение ИКВ в активных (гипсовых) формах приводит к незначительному снижению плотности систем, по сравнению с исходной суспензией (табл. 1), за счет частичного удаления дисперсионной среды (свободно связанной воды) и происходит набор исходной прочности (до 3 МПа) образцов (рис. 3). Так же уменьшение плотности является следствием отсутствия воздушной усадки, так как частицы твердой фазы, характеризующиеся оптимальной полидисперсным зерновым составом, максимально уплотняются в процессе помола ИКВ. Уплотнение материала наблюдается после

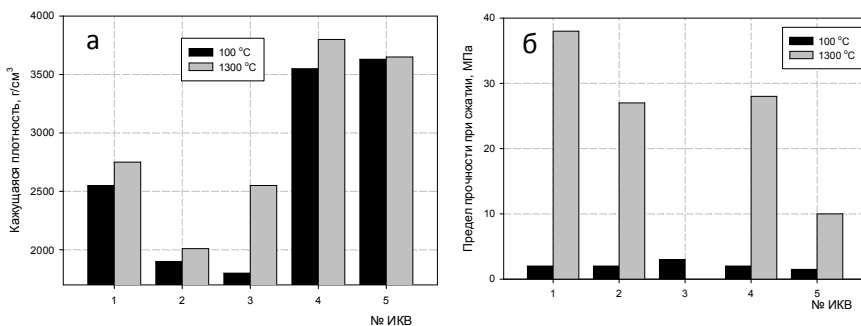


Рисунок 3 – Диаграммы значений кажущейся плотности (а) и предела прочности при сжатии (б) образцов ИКВ (см. табл. 1) после сушки и обжига при 1300 °C

термообработки при высокой температуре (начиная с 1200-1300 °С). Это происходит в результате удаления на начальной стадии химически связанной вода, а затем за счет начала частичного спекания сопровождающегося усадочными явлениями (до 7 %), при этом наблюдается интенсивный рост прочности образцов в десятки раз. Исключением является ИКВ на основе γ - глинозем, образцы которой подвергаются полиморфному переходу в α -модификацию с увеличением истинной плотности с 3700 кг/м³ до 4000 кг/м³, что приводит к разупрочнению материала. Наибольшим ростом плотности после обжига характеризуются образцы на основе поликристаллического сырья (ИКВ № 2-4), что в 3-4 раз выше чем у образцов на основе монокристаллического сырья (ИКВ № 1, 5). На рост прочности оказывает влияние процесс спекания, который происходит на контактном уровне за счет образования жидкой фазы на поверхности частиц в результате расплавления коллоидной составляющей, о чем свидетельствуют микрофотографии образцов ИКВ на основе поликристаллического корунда (рис. 4), характеризующиеся максимальной прочностью.

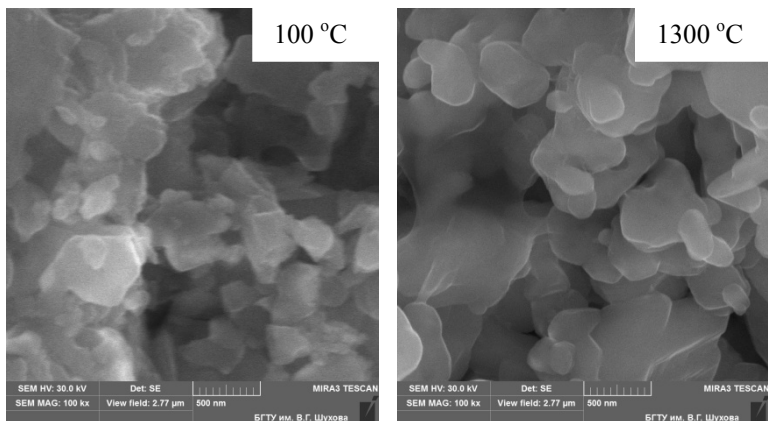


Рисунок 4 – Микрофотографии образцов на основе ИКВ монокристаллического корунда после сушки и обжига.

Одним из способов уплотнения материалов является сочетание дисперсной фазы (вяжущего) и беспористого плотного заполнителя полидисперсного состава. В этом случае появляется возможность

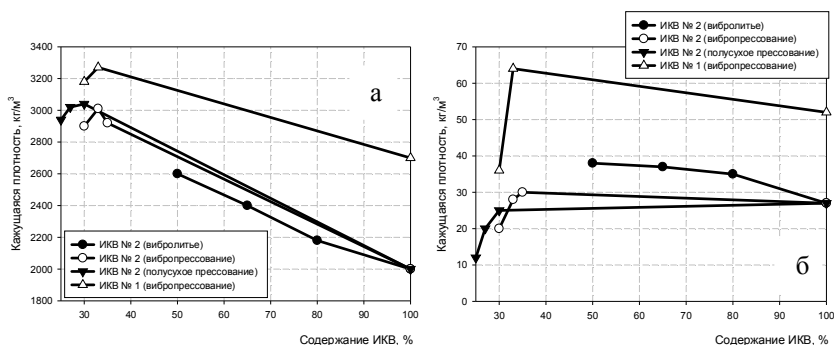


Рисунок 5 – Изменение плотности (а) и прочности (б) образцов композитов корундового состава, термообработанных при 1300 °С, от содержания вяжущего (см. табл. 1) при различных способах уплотнения.

создания на основе ИКВ композиционных материалов повышенной плотности в результате применения различных способов уплотнения (литье, вибропрессование, статическое формование и т.д.). В результате подбора оптимальной концентрации суспензии на основе ИКВ корунда поли- и монокристаллического состава в сочетании с монокристаллическим корундовым наполнителем возможно увеличение плотности до 3040-3270 кг/м³ в зависимости от типа исходной суспензии (рис. 5), что на 16-34 % выше чем у образцов без наполнителя. Максимальная плотность материала соответствует 30-35 %-й концентрации вяжущего при использовании вибро- или полусухого формования, а методом вибролитья содержание вяжущего меньше 50 % невозможно использовать в силу плохой подвижности массы и поэтому максимальная плотность составляет не более 2600 кг/м³. Следует отметить, что прочностные характеристики композитов с понижением содержания ИКВ в системе до 30-50 %, а соответственной увеличением плотности материала, у составов на основе поликристаллического ИКВ практически не изменяются или незначительно (на 1-2 %) возрастают. Образцы на основе ИКВ монокристаллического состава характеризуются более значительным ростом (на 20 %) прочности с повышением концентрации заполнителя до 70 % в следствии наличия в системе бездефектных частиц оптимального зернового состава с повышенной прочностью.

При уплотнении композита циркониевого состава на основе поликристаллической ИКВ (табл. 1) методом вибропрессования происходит разрыхление структуры за счет полиморфного перехода из моноклинной в стабильную кубическую модификации, что приводит к снижению прочности материала (рис. 6). Для устранения данного эффекта целесообразно использовать метод стабилизации путем дополнительного введения CaO в количестве до 5 %, что

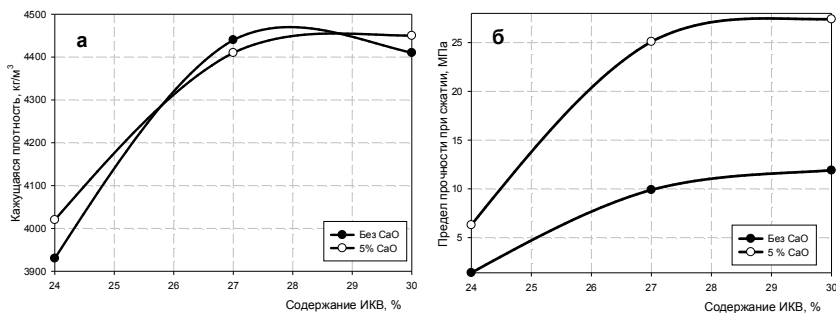


Рисунок 6 – Зависимость кажущейся плотности (а) предела прочности при сжатии (б) образцов циркониевых композитов от содержания ИКВ поликристаллического состава, термообработанных при 1300 °С

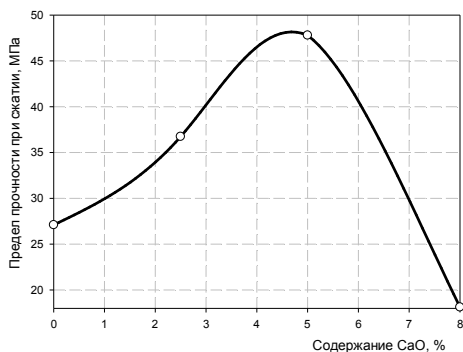


Рисунок 7 – Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе поликристаллической циркониевой ИКВ от содержания CaO.

подтверждается предварительными исследованиями, которые представлены на рис. 7. Использование стабилизированной ИКВ приводит к увеличению прочности в 2,5 раза при концентрации вяжущего 27 %. Максимальная плотность материала, при этой

концентрации вяжущего, практически не отличается от составов на основе нестабилизированной ИКВ и находится в пределах 4400-4450 кг/м³, что на 15 % выше чем у отливок на основе суспензии без наполнителя (рис.3).

В процессе создания плотных керамических композитов важную роль играет объемная концентрация твердой фазы (C_v) вяжущего (суспензии), изменяя которую можно существенным образом менять структуру и физико-механические характеристики. Так, при использовании циркониевой ИКВ монокристаллического состава

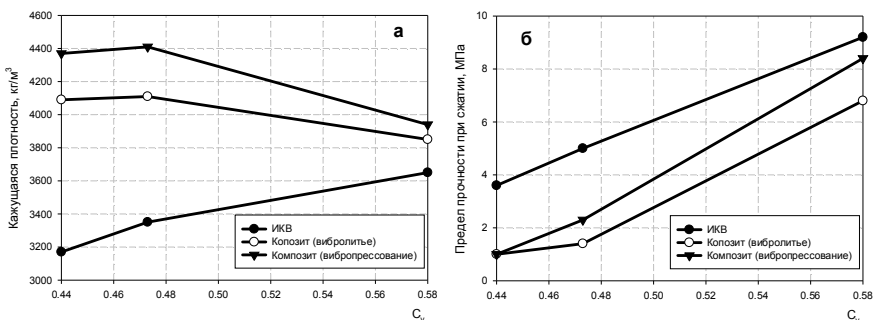


Рисунок 8 – Зависимость кажущейся плотности (а) предела прочности при сжатии (б) образцов циркониевых композитов от объемного содержания концентрации твердой фазы ИКВ монокристаллического состава, термообработанных при 1300 °С

(табл. 1) изменение значения C_v путем коррекции режима помола, приводит к тому, что максимальная плотность 4100-4400 кг/м³ композитов отформованных, вибролитьем и вибропрессованием, достигается при $C_v = 0,47$, что соответствует плотности ИКВ 3200 кг/м³ (рис. 8). Уплотнение происходит на 25-27 % по сравнению с исходной ИКВ и на 20-24 % по сравнению с отливками из суспензии без наполнителя. Прочность образцов с повышением C_v увеличивается в 2 раза у исходной ИКВ и в 7-8 раз у композитов. Это происходит вследствие того, что повышенное содержание твердой фазы придает системе дополнительную прочность, за счет увеличения число контактов между частицами с последующим спеканием. Это также является следствием увеличения удельной поверхности, что приводит к снижению плотности за счет создания большого числа микропор.

Введение беспористого монокристаллического заполнителя способствует увеличению плотности системы, но контакты между частицами вяжущего уменьшаются и снижается удельная поверхность в системе, что и приводит к существенному падению прочностных характеристик.

Такими образом, в результате проведенных исследований было установлено, что для синтеза искусственных керамических вяжущих, используемых при создании керамических композитов с повышенной плотностью, целесообразно использовать стабилизированное поликристаллическое сырье. Показано, что изменяя параметры синтеза ИКВ и условия (режимы) уплотнения возможно существенным образом влиять на физико-механические характеристики материалов на их основе. В результате этого возможно получить компактированные (уплотненные) композиционные материалы циркониевого и глиноземистого состава огнеупорного и технического назначения. Результаты научно-исследовательской работы могут быть использованы для создания инновационных технических решений с последующим внедрением в производство на предприятиях Белгородской области. Принципы и закономерности создания данных композитов могут быть также использованы для разработки научно-технических основ синтеза новых видов керамических материалов для аддитивных технологий в материаловедении и радиационно-защитной керамики.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-43-08046 «р_офи_м» и Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова, с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т 1. Книга 1. Общие вопросы технологии. М.: Теплоэнергетик, 2003. 448 с.
2. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. М.: Металлургия, 1990. 270 с.
3. Пивинский Ю.Е. Новые огнеупорные бетоны. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1996. 148 с.
4. Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Огнеупорные керамобетоны. Монография. Saarbrucken: LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2011. 188 с.

5. Круглицкий Н.Н., Пивинский Ю.Е. Влияние стабилизации и коагуляции на дилатансию минеральных суспензий // Химическая технология. 1981. № 1. С. 22 – 24.
6. Изучения шликерного литья керамики на основе стабилизированного ZrO_2 , полученного методом химического соосаждения / Ю.Е. Пивинский, А.А. Дабижа, В.И. Ульрих и др. // Огнеупоры. 1986. № 1. С. 24 – 28.
7. Пивинский Ю.Е., Бевз В.А. Получение водных циркониевых суспензий и исследование их реологических, технологических и вязущих свойств // Огнеупоры. 1979. № 8. С. 38 – 43.
8. Development and study of composite refractory materials based on modified dispersed systems / V.A. Doroganov, E.A. Doroganov, N.S. Bel'maz, K.V. Timoshenko, Yu. N. Trepalina, N.A. Peretokina, I.I. Nemets, A.S. Zuev, E.I. Evtushenko // Refractories and Industrial Ceramics. 2009. Volume 50. Number 6. P. 431-437.
9. Doroganov V.A. Aspects of the modification of refractory concrete with nanosilica // Refractories and Industrial Ceramics. 2011. Volume 52. Number 6. P. 409-413.
10. Пивинский Ю.Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. С.-Петербург. РИО СПбГТИ (ТУ), 2001. 174 с.
11. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том 2. С.-Петербург. Стройиздат СПб.: 2003. 688 с.
12. Каплан Ф.С., Пивинский Ю.Е. Реологические и коллоидно-химические свойства керамических дисперсных систем // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Л.: Наука, 1989. С. 125-141.
13. Пивинский Ю.Е., Митякин П.Л. Реологические и вязущие свойства высокоглиноземистых суспензий // Огнеупоры. 1981. № 5. С. 48-52.