

УДК 666.3-135:620.97

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Н.А. Макаров

ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
г. Москва, Россия

Describes new promising construction ceramics developed in MUCTR Department of Ceramics and Refractories with sintering temperature 1350–1550 °C. This can be achieved by use of sintering aids based on eutectic compositions, and general criteria for selecting such compositions are laid out. Scientific experience shows that ceramic materials in binary system $Al_2O_3 - ZrO_2$ doped with various eutectics can widely be used for manufacturing parts of valves and control elements, certain types of cutting tools, thread feeders, wear-resistant grinding media and such.

Концепции преобразования российской промышленности предполагают создание технологичных принципиально новых материалов, обеспечивающих развитие различных секторов экономики. Керамика характеризуется совокупностью уникальных физико-технических свойств, которыми не обладает практически ни один иной класс материалов. Одними из наиболее перспективных оксидных материалов в современной технике благодаря высокой механической прочности, трещиностойкости, износостойкости, твердости, огнеупорности, химической стойкости являются материалы на основе системы $Al_2O_3 - ZrO_2$.

Несмотря на существование широкой гаммы керамических материалов различного назначения, разработанных на основе оксида алюминия и системы $Al_2O_3 - ZrO_2$, высокая энерго- и ресурсоемкость их изготовления растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новой керамики, обладающей высоким уровнем физико-механических характеристик, но гораздо более низкой температурой спекания. Подобное возможно только посредством направленного управления формированием структуры оксидной керамики, основываясь на существующих взаимосвязях в цепочке состав – структура – свойство – технология, что является надежным способом интенсификации технологических процессов, снижения себестоимости и повышения качества готовой продукции. Один из путей решения поставленных задач — использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов.

Цель работы состоит в выявлении закономерностей формирования структуры материалов на основе системы $Al_2O_3 - ZrO_2$, модифицированных добавками эвтектических составов, а также в разработке методов управления структурой, что позволит создать энерго- и ресурсоэффективные технологии керамических материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств и температурой спекания 1350–1550 °C.

Основные задачи при конструировании материалов с принципиально новыми свойствами заключаются в установлении взаимосвязи в ряду состав – структура – свойства – технология; сочетании принципиально новых подходов к выбору модифицирующих компонентов и совершенствованию имеющихся технологических принципов.

В основе технологии материалов системы $Al_2O_3 - ZrO_2$ лежат принципы создания прямосвязанных структур при тождественности структурных характеристик слагающих керамику кристаллических фаз. Для обеспечения высокой прочности возникает необходимость обеспечить плотное срастание кристаллов при отсутствии пористости, что требует высокотемпературных обжигов. Энергозатратность этих процессов заставляет искать способы управления формированием микроструктуры за счет использования добавок, приводящих к снижению температур спекания при сохранении высокого уровня механических характеристик.

Перспективным способом управления процессом формирования структуры материалов на основе системы $Al_2O_3 - ZrO_2$ представляется ис-

пользование в качестве модификаторов добавок структурированных эвтектических составов (эвтектических добавок, СЭЖ) в силу минимальных температур плавления, наличия структурированных элементов в жидкости, несущих «генетическую» память о кристаллических фазах эвтектики, упорядоченного мелкокристаллического строения. Следовательно, массоперенос при спекании материала представляется возможным регулировать посредством оптимизации состава, структуры и свойств жидкой фазы на основании знаний о физико-химии процессов высокотемпературной обработки.

В качестве основных материалов в работе применяли глиноземы марок ГН-1 и ГЛМК. Глинозем марки ГН-1 предварительно измельчали мокрым способом в шаровой мельнице корундовыми шарами. Размер кристаллов корунда по данным петрографического анализа составляет 4–6 мкм.

Глинозем ГЛМК (легирован 0,25 мас. % MgO) измельчали аналогично в течение 24 (ГЛМК-1) или 48 (ГЛМК-2) ч. Фазовый состав глинозема представлен α – Al_2O_3 в количестве 97 %, шпинелью и около 1 % примеси стекловидной фазы. Размер кристаллов корунда по данным петрографического анализа составляет 2–3 мкм для ГЛМК-1 и 1–2 мкм для ГЛМК-2.

В гидроксид алюминия вводили гидрокарбонат магния из расчета модифицирования синтезируемого оксида 0,25 мас. % MgO. Порошок прокаливали при температуре 1300 °С. Скорость нагревания составляла 3 град/мин. В дальнейшем этот материал обозначен Al_2O_3 – Г. Размер кристаллов корунда по данным петрографического анализа составляет 0,5–1,5 мкм.

Для изготовления оксида алюминия методом гетерофазного осаждения в качестве исходного материала использовали $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

В осажденный гидроксид алюминия вводили соль магния из расчета 0,25 мас. % MgO по отношению к Al_2O_3 . Материал затворяли дистиллированной водой или ацетоном и измельчали вибропомолом. В первом случае материал обозначен Al_2O_3 – X – 1, во втором случае – Al_2O_3 – X – 2.

Порошок прокаливали при температуре 1250 °С. После прокаливания материал измельчали мокрым способом в тех же условиях. Суспензии высушивали при температуре 80–100 °С. Размер частиц — менее 1 мкм.

Методом совместного осаждения из хлорида алюминия и оксихлорида циркония синтезировали материал в системе Al_2O_3 – ZrO_2 , содержащий 20 мас. % диоксида циркония.

Технология получения порошка соосажденной смеси гидроксидов аналогична синтезу Al_2O_3 – X. Порошок прокаливали при 1350 °С с выдержкой 3 ч. Перед измельчением исходной смеси гидроксидов помимо соли магния добавляли хлорид иттрия в расчете на стабилизацию ZrO_2 3-мя мол. % Y_2O_3 . Размер частиц порошков Al_2O_3 – ZrO_2 по данным оптической микроскопии – менее 1 мкм.

В качестве упрочняющего компонента использовали порошок частично стабилизированного диоксида циркония, полученный химическим осаждением из оксихлорида циркония в концентрированный раствор аммиака. Методика гетерофазного осаждения аналогична методике получения порошка Al_2O_3 – X. После осаждения гидроксида циркония к последнему добавляли хлорид иттрия в расчете на стабилизацию ZrO_2 3-мя мол. % Y_2O_3 . Полученную композицию затворяли ацетоном и измельчали в барабанах вибромельницы шарами из ZrO_2 при соотношении мелющие тела : ацетон : материал 5:3:1. Суспензию высушивали при 80 °С, порошок протирали через сито № 05.

Твердый раствор на основе ZrO_2 синтезируется при температуре 560 °С. Поэтому, исходный порошок прокаливали при 600 °С. Размер частиц порошков ZrO_2 по данным оптической микроскопии — менее 1 мкм.

Кроме того, в работе использовали каолин, бентонит и тальк, которые являются компонентами шихты для изготовления мелющих тел.

Модификатор MnO – Al_2O_3 – SiO_2 вводили в глиноземы различных марок, а также в Al_2O_3 – Г, в количествах 2–5 % мас. Использование ГЛМК-2 и Al_2O_3 – Г позволяет при содержании добавки 4 % мас. получить плотный материал с пределом прочности при изгибе 370 ± 40 МПа.

Введение ЧСДЦ дает возможность получать плотную керамику при содержании СЭЖ 4 % мас. Предел прочности при изгибе для материала на основе Al_2O_3 – Г при введении эвтектики в количестве 5 % мас. составляет 550 ± 40 МПа, для керамики на основе системы Al_2O_3 – ZrO_2 (4:1) — 580 ± 50 МПа. Все материалы характеризуются высокими модулями Вейбулла, что свидетельствует о равномерности их микроструктуры. Наилучшими свойствами обладает керамика, синтезированная на основе Al_2O_3 – Г и Al_2O_3 – ZrO_2 – 2.

Исследования свойств материалов с добавкой FeO – Al_2O_3 – SiO_2 показывают, что плотную керамику удастся синтезировать при температуре 1500 °С и содержании добавки 4 % мас. Введение 5 % мас. добавки позволяет снизить температуру спекания до 1450 °С. Максимальный предел проч-

ности при трехточечном изгибе — 345 ± 30 МПа — наблюдается для керамики, содержащей 5 % мас. добавки и обожженной при температуре 1500 °С.

При введении ЧСДЦ в количестве 30 % мас. удаётся при 1400 °С синтезировать материал с прочностью при изгибе 540 ± 55 МПа. Обжиг при 1500 °С приводит к увеличению прочности до 630 ± 50 МПа. Керамика, содержащая 20 % мас. ЧСДЦ и обожженная при 1450 °С, обладает пределом прочности при изгибе $\sim 600 \pm 50$ МПа и модулем Вейбулла, равном 17.

Плотный материал синтезирован при температуре 1500 °С и использовании 4 % мас. модификатора в системе $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$. Предел прочности при трехточечном изгибе — 342 ± 40 МПа — характерен для керамики, содержащей 5 % мас. добавки и обожженной при температуре 1500 °С.

Введение 10 % мас. ЧСДЦ позволяет синтезировать плотный материал с пределом прочности при изгибе 467 ± 55 МПа при температуре 1500 °С. Керамика, содержащая 20 % мас. ЧСДЦ и обожженная при 1450 °С, характеризуется прочностью 450 ± 55 МПа и модулем Вейбулла, равном 16.

Управление процессом формирования микроструктуры керамики может быть достигнуто за счет использования в качестве модификаторов нескольких оксидов, образованных элементами 2 группы Периодической системы.

Так, в системе $CaO - ZnO - SiO_2$ выбраны 4 эвтектические точки, условно обозначенные CZS-1, CZS-2, CZS-3, CZS-4, имеющие температуры плавления 1170 , 1295 , 1345 и 1360 °С, соответственно.

Наилучшие свойства характерны для материалов, модифицированных добавкой CZS-1. Плотную керамику удаётся синтезировать при температуре 1500 °С, содержание добавки составляет 4 % мас. Введение ЧСДЦ приводит к улучшению свойств. Максимальные значения прочности (450 ± 32 МПа) наблюдаются при введении 5 % мас. добавки и температуре обжига 1450 °С.

Материал, содержащий 5 % мас. $CaO - ZnO - SiO_2$, 2 % мас. $MgO - SiO_2$ и 20 % мас. ЧСДЦ, обожженный при 1450 °С, характеризуется пределом прочности при изгибе, равном 510 МПа. Модуль Вейбулла для такой керамики составляет 15.

В качестве СЭЖ могут быть использованы инвариантные точки CZAS-1, CZAS-2, CZAS-3 с температурами плавления 1320 , 1275 , 1250 °С, соответственно.

Температура плавления добавки CZAS-1 слишком высока, и, несмотря на большую кислотность

модификатора, ее введение не позволяет синтезировать керамику с высоким уровнем свойств. Наиболее эффективна, с точки зрения воздействия на процесс спекания, добавка CZAS-3.

Показатели пористости ниже, а механической прочности выше у образцов на основе соосаженных оксидов алюминия и циркония. Для керамики, полученной на основе глинозема ГЛМК, соответствующие характеристики ниже, нежели для материалов, синтезированных из $Al_2O_3 - \Gamma$.

Введение модификатора CZAS-3 позволяет синтезировать керамику с механической прочностью 600 ± 45 МПа на основе соосаженных материалов и 540 ± 43 МПа — на основе $Al_2O_3 - \Gamma$.

Эффективным способом регулирования микроструктуры и свойств материалов является использование титансодержащих эвтектических добавок. Так, введение в $Al_2O_3 - \Gamma$ 1 % мас. добавки $ZnO - TiO_2$ позволяет получить плотную керамику при температуре 1450 °С. Механическая прочность при этом составляет 310 ± 20 МПа.

Значительных успехов в управлении формированием микроструктуры керамики удаётся достичь за счет введения в состав материала 2,5 % мас. $MnO - TiO_2$. Плотная керамика с прочностью 300 МПа синтезирована при температуре 1350 °С. Введение в материал ЧСДЦ дает возможность получить механическую прочность на уровне 520 ± 25 МПа.

Одной из важнейших проблем в технологии циркониевой керамики является то, что диоксид циркония при температурах $1100-1200$ °С подвержен интенсивной рекристаллизации, приводящей к падению механической прочности. Эффективный способ ее предотвращения — воздействие на зерна диоксида циркония внешней сжимающей нагрузкой за счет введения в состав материала второй фазы, роль которой отводится оксиду алюминия. Температура спекания таких материалов находится в пределах $1600-1650$ °С. Последнее заставляет осуществлять поиск новых энерго- и ресурсосберегающих технологий подобной керамики. Для управления структурой и свойствами керамики использовали модификатор CZAS-3.

Независимо от количества вводимой модифицирующей добавки при содержании 10 мас. % $Al_2O_3 - \Gamma$ на кривых наблюдается максимум, проходящий на температуру 1500 °С. Большей прочностью обладают материалы, содержащие в своем составе 3 % мас. эвтектической добавки.

Аналогичны тенденции изменения прочностных свойств керамики, содержащей 20 % мас.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \Gamma$. Наибольшей механической прочностью — 800 ± 30 МПа — обладает материал, содержащий 3 % мас. добавки эвтектического состава и обожженный при температуре 1500°C .

По результатам работы:

1. На основе оксида алюминия и системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ посредством введения модификаторов эвтектических составов $\text{M}'_x\text{O}_y - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}''_n\text{O}_m$, где $\text{M}''_n = \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$, создана технология высокоплотных керамических материалов, обладающих мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе $500-600$ МПа, имеющих температуру спекания на уровне $1350-1550^\circ\text{C}$, перспективных для применения в различных областях техники.

2. На основе диоксида циркония посредством введения эвтектической добавки в системе $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и 20 % мас. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \Gamma$ разработана технология керамики, обладающей мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 800 ± 30 МПа, имеющей температуру спекания 1500°C , перспективной для применения в качестве конструкционной.

3. Синтезирована керамика с температурой спекания $1500-1520^\circ\text{C}$, нашедшая применение в качестве мелющих тел. Лучший из разработанных материалов приблизительно в 3 раза превосходит уралит при измельчении электрокорунда,

в 8 раз — при помоле кварцевого песка и в 14 раз — при измельчении керамических красок. Проведены опытно-промышленные испытания материалов. Установлено, что по показателям износостойкости и размолоспособности мелющие тела не уступают лучшим зарубежным аналогам.

4. Получена партия порошка эвтектической добавки $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ с целью ее использования в производстве торцевых уплотнений для водяных насосов.

5. Изготовлены кольца из износостойкой керамики на основе оксида алюминия с добавкой эвтектического состава в системе $\text{MnO} - \text{TiO}_2$, а также ZrO_2 для испытания в качестве сопел струйных мельниц.

6. Разработаны технические условия и технологические инструкции на керамические материалы «КОРТИМ» и «НТК-1», предназначенные для изготовления керамических изоляторов, применяемых в производстве вакуумплотных металлокерамических узлов изделий радиоэлектронной техники. Инструкции внедрены в производство.

7. Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки инженеров по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология».

УДК 666.641: 544.478-03

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ КОРУНДОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.О. Лемешев, И.А. Козлов, Д.И. Бирюков

*ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
г. Москва, Россия*

The work shows the possibility of using industrial wastes in the production of highly porous cellular materials for alumina catalyst supports, high-temperature catalysts, filters for iron.

The use of marriage in the production can significantly enhance the performance of finished products, such as heat resistance, corrosion resistance and thermal conductivity. In addition, the use of industrial wastes to reduce the sintering temperature of these materials.