

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Н.А. Макаров, Д.А. Антонов, И.М. Артемкина, Д.М. Ткаленко, Е.С. Савельев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Российская Федерация

Керамика на основе оксидов алюминия и циркония является крайне перспективной в современной технике благодаря высокой прочности, твердости, износостойкости, трещиностойкости и огнеупорности. Исследовано воздействие модифицирующих добавок эвтектического состава на формирование структуры оксидных материалов при спекании; разработаны методы управления структурой керамики, позволяющие создать энергоэффективные и ресурсоэффективные технологии керамических материалов, которые обладают высоким уровнем физико-механических характеристик и пониженной температурой спекания.

Ключевые слова: оксид алюминия, диоксид циркония, спекание, эвтектические добавки, регулируемая структура, ресурсосбережение, энергоэффективность

INFLUENCE OF MODIFIED ADDITIVES OF EUTECTIC COMPOSITION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF OXIDIC CERAMICS

N.A. Makarov, D.A. Antonov, D.M. Tkalenko, E.S. Savelev

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Ceramics based on aluminum and zirconium oxides is extremely promising in modern technology due to its high strength, hardness, wearability, crack resistance and fire resistance. The effect of modifying additives of the eutectic composition on the formation of the structure of oxide materials during sintering is studied; developed methods for managing the structure of ceramics, which allow creating energy-efficient and resource-efficient technologies of ceramic materials that have a high level of physicomechanical characteristics and lower sintering temperature.

Keywords: alumina, zirconia, sintering, eutectic additives, regulated structure, resource saving, energy efficiency

E-mail: nikmak-ivmt@mail.ru, dimantonoff@gmail.com, tkalenko.d.m@gmail.com

На сегодняшний день разработано множество керамических материалов различного назначения на основе оксидов алюминия и циркония, однако энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, которые будут обладать высоким уровнем физико-механических характеристик, но гораздо более низкой температурой спекания. Достижение этого возможно только путем направленного управления формированием структуры оксидной керамики; основываясь на взаимосвязях в цепочке «состав - структура - свойство - технология», возможна интенсификация технологических процессов, снижение себестоимости и повышение качества готовой продукции. Целью данного исследования является решение поставленных задач путем использования модифицирующих добавок эвтектического состава. Ниже представлены основные результаты исследования.

1. На основе оксидных и бескислородных систем, модифицированных добавками эвтектического состава установлены закономерности формирования структуры, разработан научно обоснованный подход к выбору таких модификаторов.

1.1. Введено понятие приведенной температуры спекания, по которой классифицируются эвтектики, а также изучены закономерности спекания корундовой керамики с эвтектическими добавками.

Эвтектические добавки должны принадлежать к системам, содержащим катион металла оксида, который является в стеклообразующих системах модификатором, и катион оксида, являющийся в таких системах сеткообразователем.

Введено понятие приведенной температуры спекания $t_{\text{прив}}$, представляющей собой отношение температуры плавления эвтектического состава к температуре спекания материала с добавкой. По данной величине все модификаторы разделены на три группы. К первой группе относятся добавки, содержащие катион Ti^{4+} , при этом $1,00 > t_{\text{прив}} \geq 0,90$. Ко второй группе отнесены алюмосиликатные модифицирующие добавки $R_xO_y - Al_2O_3 - SiO_2$. В этом случае $0,90 > t_{\text{прив}} \geq 0,75$. Третью группу составляют боросиликатные добавки $R_xO_y - B_2O_3 - SiO_2$ с приведенной температурой спекания ниже 0,75.

При выборе модификаторов эвтектических составов учитываются следующие факторы:

- кислотно-основные свойства расплава;
- ионный потенциал катиона-модификатора;
- температура появления жидкой фазы в многокомпонентной системе;
- смачиваемость поверхности твердой фазы эвтектическим расплавом;
- вязкость расплава;
- поверхностное натяжение расплава;
- геометрия поверхности раздела фаз [1–2].

1.2. Установлены закономерности спекания керамики с модифицирующими эвтектическими добавками; выполнена оценка влияния природы модификаторов на формирование микроструктуры и свойства материалов.

При спекании материалов с добавками эвтектических составов свойства диффузионного слоя практически неотличимы от свойств остальной жидкости. При незначительной толщине расплава на поверхности тугоплавкого компонента существует лишь диффузионный слой, аналогичный аморфизированной прослойке вещества, в которой происходит диффузия в случае твердофазового спекания. В таком случае фактически измеряемой величиной является энергия активации диффузии катионов алюминия через границу твердое - жидкость, а система приобретает чувстви-

тельность к состоянию поверхности растворяемого твердого тела. Следовательно, процесс уплотнения материалов с эвтектическими добавками может быть описан диффузионными моделями анти-Яндера и анти-Гистлинга, т.е. массоперенос из твердой фазы в жидкость эвтектического состава в значительной мере определяется скоростью объемной диффузии вакансий к границе твердое - жидкость, аналогично процессу совершенствования структуры при твердофазовом спекании оксидной керамики (рис. 1).

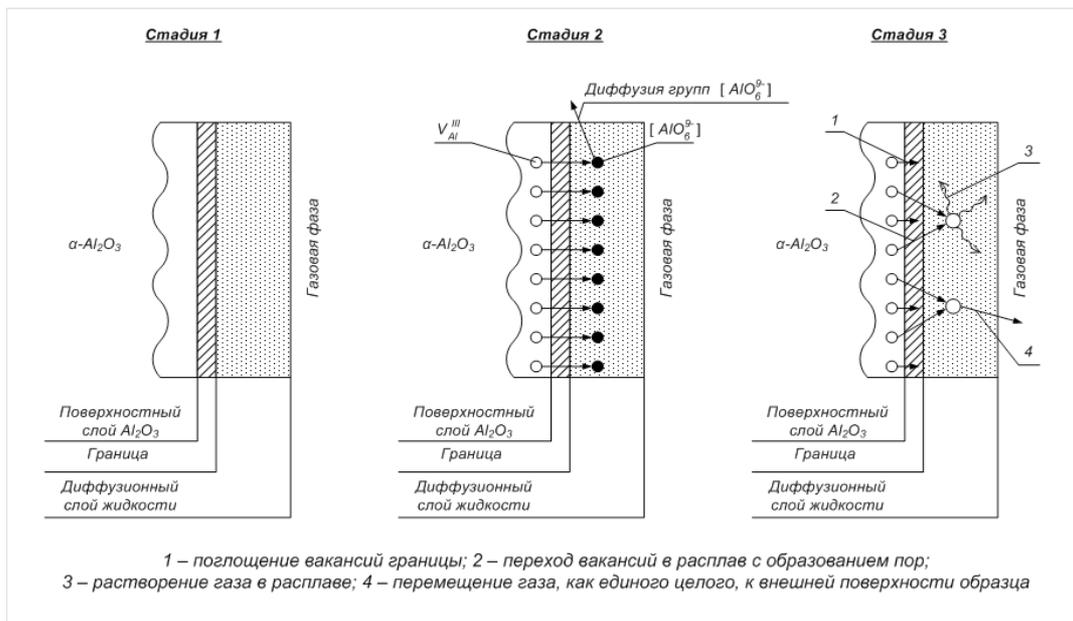


Рис. 1. Схема процесса спекания оксида алюминия с эвтектическими добавками

С уменьшением размера частиц сила взаимодействия между частицами корунда, разделенными эвтектической жидкостью, существенно возрастает и определяется только поверхностным натяжением жидкости и геометрией контактной области. Зафиксировано, что при любом размере частиц тугоплавкой фазы существует критическое количество расплава, выше которого жидкость не способствует, а препятствует процессу спекания, для всех исследованных систем оно не превышает 8 % об. [3-4].

2. Выработана теория и разработан механизм спекания керамических материалов, модифицированных добавками эвтектических составов, которые позволяют адекватно описывать закономерности и управлять процессом формирования структуры таких материалов.

2.1. Выявлены принципы управления процессом формирования микроструктуры керамики на основе оксидов алюминия и циркония путем их модифицирования добавками эвтектических составов, а также подходы к выбору подобных модификаторов.

Отметим, что при формировании микроструктуры материала роль внутреннего управляющего сигнала играют алюмоокислородные сиботаксические группы, вид и размер которых существенным образом влияет на скорость процесса растворения – осаждения при жидкофазном спекании.

В большей степени спеканию оксида алюминия способствуют алюмосиликатные эвтектические добавки. Координационное число иона алюминия в расплаве, для обеспечения наибольшего уплотнения, должно составлять 6, что реализуется при использовании алюмосиликатных добавок. Для керамики с эвтектическими добавками рассчитана кажущаяся энергия активации спекания, которая составляет

230 кДж/моль для $\text{MnO} - \text{TiO}_2$, $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 275$ кДж/моль, $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 350$ кДж/моль.

После завершения перегруппировки продолжается самосогласованная подстройка зерен твердой фазы. При использовании эвтектических добавок как между зернами корунда, так и диоксида циркония образуется прямая связь, что позволяет реализовать принцип создания прямосвязанных структур. Срастание осуществляется за счет диффузии вакансий от границы к свободной поверхности частиц. Происходящие процессы аналогичны поверхностной самодиффузии при твердофазовом спекании [5–6].

2.2. Представленные теоретические подходы к выбору добавок применены для создания материалов на основе оксидов алюминия и циркония, обладающих высоким уровнем заданных физико-механических характеристик.

Путем использования модификаторов эвтектических составов, создана технология высокоплотных керамических материалов, обладающих мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 500–600 МПа, имеющих температуру спекания на уровне 1350–1550 °С, перспективных для применения в различных областях техники.

Синтезирована керамика на основе диоксида циркония путем введения эвтектической добавки в системе $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и 20 % мас. оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида, обладающая мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 800 ± 30 МПа, имеющая температуру спекания 1500 °С, перспективная для применения в качестве конструкционной (рис. 2, табл. 1).

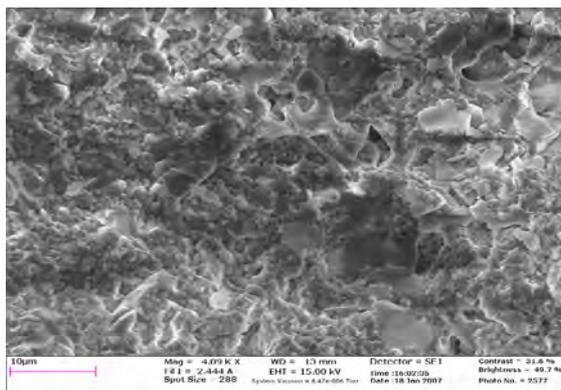


Рис. 2. Микроструктура образцов из частично-стабилизированного диоксида циркония с добавкой 3 мас. % $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и 20 мас. % Al_2O_3 . Увеличение 40000 \times

На основе оксида алюминия синтезирована керамика с температурой спекания 1500–1520 °С, 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 (рис. 3).

Данные исследования 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» в РХТУ им. Д. И. Менделеева [7–8].



а



б

Рис. 3. Микроструктура керамики на основе $Al_2O_3 - \Gamma$ с добавкой $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ (а – 3 мас. %; б – 4 мас. %). Увеличение 2500 \times

Табл. 1

Показатели спекания керамики на основе тетрагонального ZrO_2 , содержащей Al_2O_3 и добавку эвтектического состава $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$

$t_{\text{обжига}},$ $^{\circ}C$	Свойства керамики, содержащую добавку $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ в количестве, мас. %					
	3,0			4,0		
	$\Delta\rho/\rho,$ %	$\rho,$ г/см 3	$\Pi_0,$ %	$\Delta\rho/\rho,$ %	$\rho,$ г/см 3	$\Pi_0,$ %
10 мас. % Al_2O_3						
1400	13,2	4,52	16,6	12,6	4,44	17,0
1450	18,0	5,22	7,2	18,6	5,17	7,7
1500	19,6	5,43	0,0	19,6	5,37	0,0
1550	19,4	5,14	1,6	19,4	5,06	1,5
20 мас. % Al_2O_3						
1400	12,0	4,27	17,9	12,0	4,23	18,0
1450	17,3	4,83	10,8	17,1	4,79	11,5
1500	19,6	5,18	0,0	19,6	5,16	0,0
1550	19,4	5,40	0,9	19,4	5,40	1,4

3. Разработаны энерго- и ресурсоэффективные технологии керамических материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств и пониженной температурой спекания.

Упомянутые в работе технологии реализованы на предприятиях по производству керамических изделий хозяйственно-бытового и специального назначения.

3.1. Подготовлены керамические мелющие тела в виде цилиндров или шаров для измельчения разнообразных порошков и футеровки мельниц для обеспечения минимального намола. Плотность материала 3,52–3,80 г/см 3 , содержание оксида алюминия 87–95 %, износ при измельчении глинозема менее 0,01 %/ч (в 10–15 раз ниже материала типа «уралита»).

3.2. Разработан высокоогнеупорный термостойкий материал из диоксида циркония. Температура эксплуатации до 2500 °С. Плотность 4,90–4,95 г/см³, пористость 15,5–16,5 %, предел прочности при сжатии 65–75 МПа, термостойкость (1300 °С – проточная вода) более 30 теплосмен.

3.3. Создана керамика на основе оксида алюминия для подложек микросхем и вакуумплотных металлокерамических узлов. Плотность более 98,5 % от теоретической; мелкокристаллическая равномерная структура с размером кристаллов корунда 3–10 мкм; предел прочности при изгибе ~350 МПа; диэлектрическая проницаемость 9,5–10,0; тангенс угла диэлектрических потерь (1–3)·10⁻⁴ при частоте 1 МГц; чистота поверхности после полировки ~0,02–0,04 мкм. Преимущества – количество добавок 0,5–3 мас. %, температура спекания 1400–1600 °С, среда обжига – воздух, способ изготовления изделий – любой метод формования изделий (полусухое либо горячее прессование, пластическое формование, горячее литье), простота технологии и применяемых добавок.

3.4. Получены высокопрочные материалы на основе оксидов алюминия и циркония с пониженной температурой спекания. Использование в указанных системах добавок эвтектических составов позволяет снизить температуру спекания на воздухе с 1700–1750 до 1300–1550 °С. Такая керамика может быть использована в качестве элементов запорной арматуры (торцевых элементов водяных насосов); мелющих тел; режущего инструмента; износостойких конструкционных деталей (сопел струйных мельниц); инденторов для определения твердости сталей различных марок; электроизоляторов; изделий биомедицинского назначения. Преимущества – любой метод формования, простота технологии и применяемых добавок [9–14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания - Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 9. С. 10-13.
2. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А., Кутейникова А.Л. Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики - Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 31-34.
3. Макаров Н.А. Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками - Стекло и керамика. 2006. № 4. С. 16-18.
4. Макаров Н.А., Евтеев А.А., Лемешев Д.О. Особенности спекания керамики в системе оксид алюминия - диоксид циркония с добавками эвтектических составов - Техника и технология силикатов. 2013. № 4. С. 2-8.
5. Макаров Н.А., Свердликов В.Л. Композиционный материал системы корунд - диоксид циркония - спекающая добавка - Стекло и керамика. 2005. № 11. С. 16-18.
6. Макаров Н. А. Композиционный материал в системе оксид алюминия - диоксид циркония - Стекло и керамика. 2007. № 4. С. 12-15.
7. Лукин Е.С., Козлов А.И., Макаров Н.А. и др. Нанопорошки для получения оксидной керамики нового поколения - Новые огнеупоры. 2009. № 11. С. 29-34.
8. Макаров Н.А., Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В. Керамика в системе ZrO₂ - Al₂O₃ с добавками эвтектических составов - Стекло и керамика. 2011. № 8. С. 23-27.
9. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Тарасова С.В., Попова Н.А. Корундовая керамика медицинского назначения - Стекло и керамика. 2003. № 1. С. 23-25.
10. 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.
11. Власов А.С., Лукин Е.С., Макаров Н.А., Ополоник О.П. Огнеупоры на основе оксида алюминия и диоксида циркония - Новые огнеупоры. 2004. № 4. С. 14-15.
12. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А., Сидорин В.А. Использование корундовой керамики для тонкого измельчения материалов различной природы - Стекло и керамика. 2005. № 1. С. 17-18.
13. Макаров Н.А. Керамика для мелющих тел - Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 1. С. 34-42.
14. Лукин Е.С., Козлов А.И., Макаров Н.А., Попова Н.А. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения - Стекло и керамика. 2008. № 10. С. 27-31.

REFERENCES

1. Lukin E.S., Makarov N.A. Osobennosti vybora dobavok v tekhnologii korundovoj keramiki s ponizhennoj temperaturoj spekaniya - Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 1999. № 9. pp. 10-13. (in Russian)
2. Lukin E.S., Makarov N.A., Popova N.A., Kutejnikova A.L. Ispolzovanie dobavok, obrazuyushchih zhidkuyu fazu pri obzhige, v tekhnologii korundovoj keramiki - Steklo i keramika. 2003. № 10. pp. 31-34. (in Russian)
3. Makarov N.A. Osobennosti spekaniya korundovoj keramiki, modificirovannoj evtecticheskimi dobavkami - Steklo i keramika. 2006. № 4. pp. 16-18. (in Russian)
4. Makarov N.A., Evteev A.A., Lemeshev D.O. Osobennosti spekaniya keramiki v sisteme oksid alyuminiya - dioksid cirkoniya s dobavkami evtecticheskikh sostavov - Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2013. № 4. pp. 2-8. (in Russian)
5. Makarov N.A., Sverdlikov V.L. Kompozicionnyj material sistemy korund - dioksid cirkoniya - spekayushchaya dobavka - Steklo i keramika. 2005. № 11. pp. 16-18. (in Russian)
6. Makarov N. A. Kompozicionnyj material v sisteme oksid alyuminiya - dioksid cirkoniya - Steklo i keramika. 2007. № 4. pp. 12-15. (in Russian)
7. Lukin E.S., Kozlov A.I., Makarov N.A. i dr. Nanoporoshki dlya polucheniya oksidnoj keramiki novogo pokoleniya - Novye ogneupory. 2009. № 11. pp. 29-34. (in Russian)
8. Makarov N.A., Evteev A.A., Lemeshev D.O., ZHitnyuk S.V. Keramika v sisteme $ZrO_2 - Al_2O_3$ s dobavkami evtecticheskikh sostavov - Steklo i keramika. 2011. № 8. pp. 23-27. (in Russian)
9. Lukin E.S., Makarov N.A., Tarasova S.V., Popova N.A. Korundovaya keramika medicinskogo naznacheniya - Steklo i keramika. 2003. № 1. pp. 23-25. (in Russian)
10. Lukin E.S., Makarov N.A., Popova N.A. i dr. Prochnaya i osoboprochnaya keramika na osnove oksida alyuminiya i chastichno stabilizirovannogo dioksida cirkoniya - Steklo i keramika. 2003. № 9. pp. 32-34. (in Russian)
11. Vlasov A.S., Lukin E.S., Makarov N.A., Opolonik O.P. Ogneupory na osnove oksida alyuminiya i dioksida cirkoniya - Novye ogneupory. 2004. № 4. pp. 14-15. (in Russian)
12. Lukin E.S., Makarov N.A., Popova N.A., Sidorin V.A. Ispolzovanie korundovoj keramiki dlya tonkogo izmelcheniya materialov razlichnoj prirody - Steklo i keramika. 2005. № 1. pp. 17-18. (in Russian)
13. Makarov N.A. Keramika dlya melyushchih tel - Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2006. № 1. pp. 34-42. (in Russian)
14. Lukin E.S., Kozlov A.I., Makarov N.A., Popova N.A. Oksidnaya keramika novogo pokoleniya i oblasti ee primeneniya - Steklo i keramika. 2008. № 10. pp. 27-31. (in Russian)