

К. т. н. **К. Б. Подболотов**¹ (✉), к. т. н. **Е. М. Дятлова**¹, д. т. н. **А. Т. Волочко**²

¹ *Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

² *Физико-технический институт НАН, г. Минск, Республика Беларусь*

УДК 666.762.14-486:666.3-494

СИНТЕЗ И АРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМОСТОЙКОЙ КОРДИЕРИТОМУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ВВЕДЕНИИ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Рассмотрено влияние волокнистого наполнителя на свойства и фазовый состав керамики на основе кордиеритомуллитовой матрицы. Установлено, что применение стальной фибры для армирования при получении кордиеритовой керамики не представляется возможным. Показано, что при использовании муллитокремнеземистого волокна в составе массы для получения кордиеритомуллитовой керамики удается достигнуть повышения механической прочности материала в 1,2–2,0 раза; при этом ТКЛР керамики при 800 °С составляет $4,1 \cdot 10^{-6}$ – $5,0 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Показано, что при введении в состав керамики муллитокремнеземистого волокна относительное количество кордиерита и муллита незначительно увеличивается.

Ключевые слова: кордиеритомуллитовая керамика, муллитокремнеземистое волокно (МКВ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

ВВЕДЕНИЕ

Для получения термостойких изделий наиболее перспективной ввиду стабильности характеристик является кордиеритовая и муллитокордиеритовая керамика. В системе MgO–Al₂O₃–SiO₂ имеется тройное соединение кордиерита 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂, которое при высоких температурах обладает невысоким ТКЛР. В керамической технологии лишь α-кордиерит с наиболее высокими плотностью и стабильностью нашел широкое применение, его ТКЛР в интервале 25–1000 °С составляет всего лишь $2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Кордиерит дает ограниченный ряд твердых растворов. Кристаллическая структура кордиерита образована шестигранными кольцами из тетраэдров [SiO₄] и [AlO₄], соединенных вершинами. Кольца соединяются двумя общими атомами кислорода, между которыми образуется большой полый канал. Такие колонны колец соединяются четырехкоординированными ионами магния [1–3].

Традиционно для промышленного изготовления кордиеритовой керамики используют природные материалы — тальк, каолины, высококачественные огнеупорные глины и искусственный технический глинозем либо электроплавленный корунд, температура обжига керамических масс составляет 1350–1410 °С. При использовании чистых оксидов для синтеза необ-

ходимы высокие температура (>1400 °С) и длительность обжига [2, 3]. Обычно в кордиеритсодержащей керамике содержится около 80 % кордиерита и около 20 % побочных фаз: клиноэнстатита, муллита и стекла. В последние годы большое практическое значение имеет способ приготовления масс на основе кордиерита и синтетического муллита. Синтез муллита преследует цель связать образовавшийся при разложении глины или каолина SiO₂ во вторичный муллит. Наличие в шихте синтезированного муллита снижает содержание в материалах стеклофазы, что, в свою очередь, уменьшает ТКЛР.

Установлено, что продолжительность термообработки сильно влияет на образование кристаллов муллита. При этом температура образования кристаллов муллита может находиться в пределах 1000–1500 °С, однако при невысоких температурах кристаллы муллита растут медленно. При температуре спекания 1350 °С и выше наблюдается интенсивный рост кристаллов. Полная муллитизация происходит при 1750 °С [1, 4].

Термостойкие кордиеритсодержащие изделия рационально использовать в условиях резких колебаний температур, например в качестве изделий для обжига различной керамической продукции специального назначения. Поэтому большое значение имеет повышение температуры службы и термостойкости кордиеритсодержащих изделий. Этого достигают применением огнеупорных высокопрочных наполнителей. Например, для улучшения эксплуатационных свойств изделий в керамические массы вводят корунд, поскольку в этом случае кордиерит



К. Б. Подболотов
E-mail: kirilbor@gmail.com

и корунд представлены как стабильные сосуществующие фазы. Кроме того, для повышения термостойкости кордиеритового материала в его состав следует добавлять шамот, вызывающий образование микротрещин; при этом уменьшается модуль упругости и несколько снижается предел прочности при изгибе, однако уменьшается усадка и повышается температура начала деформации при высоких температурах [4].

В качестве альтернативы синтезируемому при обжиге муллиту эффективно введение отходов и искусственно получаемых компонентов, содержащих огнеупорные соединения (отходы диоксидциркониевых тиглей, муллитовых форм для отливки, боя периклазохромитовых огнеупоров и др.) [5, 6]. Это позволяет не только снизить содержание глинозема в смесях, но и повысить прочность и термостойкость изделий.

Таким образом, керамические материалы, полученные на основе кордиерита, обладают достаточно невысокими значениями ТКЛР, что обуславливает их неплохую термостойкость, однако они имеют низкую плотность, невысокую прочность и, кроме того, узкий интервал спекания. Это ограничивает их использование в качестве конструктивных термостойких материалов. Решения проблемы недостаточной механической прочности возможно с позиции армирования структуры при использовании волокнистых наполнителей (различные минеральные и металлические волокна).

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для получения термостойких материалов в качестве основных исходных компонентов для синтеза кордиеритовой и муллитокордиеритовой матриц использовали: онотский тальк (ГОСТ 21234), веселовскую глину марки Веско-Гранитик (ТУ У 14.2 00282049-003-2007), технический глинозем марки ГНК (ГОСТ 30559). В качестве волокнистого компонента применяли стальную фибру БМЗ марки ФСВ-М-0,1/10 и отходы муллитокремнеземистого волокна (МКВ) от теплоизоляции печей обжига. Муллитокремнеземистое волокно (каолиновая вата, керамическое волокно) — это высокотемпературный материал, производимый из расплава глинозема и кварцевых песков. МКВ является эффективным теплоизоляционным материалом для изготовления плит, бумаги и др. Фазовый состав МКВ представлен в основном муллитом и небольшим количеством кварца.

Сырьевую смесь готовили сухим способом путем смешения и помола исходных компонентов (предварительно взвешенных на электронных весах) в планетарной мельнице РМ 100 фирмы «Retzsch», Германия, в течение 10 мин; частота вращения барабана 250 об/мин. Пресс-порошок готовили с использованием в качестве связки дисперсии поливинилацетата (клей ПВА)

или раствора поливинилового спирта (ПВС). Влажность порошка составляла 8–10 %. Образцы в виде цилиндров (диаметр 20 и высота 20 мм), дисков (диаметр 16 и высота 5–10 мм), плиток (50×50×5 мм) и балочек (50×8×8 мм) прессовали на гидравлическом прессе марки ПСУ-50 под давлением 30–40 МПа. Образцы сушили при (100±5) °С в сушильном шкафу типа СНОЛ до постоянной массы и обжигали в лабораторной электропечи типа SNOL 6,7/1300 (на воздухе) при 1200–1300 °С. Выдержка при максимальной температуре составляла 1 ч. Образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

Физико-химические свойства синтезированной керамики оценивали по стандартным методикам. Термохимические процессы, происходящие при нагревании исходных составов, исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСК марки «DSC 404 F3 Pegasus» фирмы «Netzsch», Германия, в интервале 20–1350 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и продуктов синтеза проводили на установке ДРОН-3. Для идентификации кристаллических фаз использовали международную карту теку PDF-2 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker», Германия. Обработку профиля дифрактограмм осуществляли с применением программного обеспечения WinPlotr, входящего в пакет FullProfSuite.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве базового для исследования взят состав из расчета получения керамической матрицы, состоящей из кордиерита и муллита в соотношении 1:1. Как показали результаты исследований, при использовании металлической фибры в качестве армирующего наполнителя в керамических материалах, несмотря на повышение прочности полуфабриката после сушки (прочность при изгибе повышается в 2,0–2,5 раза), материал фибры не позволяет спечь и использовать эти материалы при температуре выше 1200 °С ввиду окисления и взаимодействия с компонентами массы с образованием железосодержащих легкоплавких эвтектик. Это приводит к вспучиванию материалов при обжиге. Поэтому применение стальной фибры для армирования при получении кордиеритовой керамики не представляется возможным.

При использовании МКВ в качестве армирующего компонента добавление его в шихту проводили за счет замещения муллита, образующегося в системе при высокотемпературном синтезе, а также при введении наполнителя в количестве сверх 100 % от общего содержания кордиеритомуллитовой матрицы. Для проведения синтеза спрессованные из масс образцы обжигали при 1200 и 1300 °С, длительность выдержки при максимальной температуре составляла 1 ч. После обжига определяли

основные физико-химические характеристики материала, фазовый состав и структуру.

Для исследования структурно-фазовых превращений, происходящих при обжиге, был проведен термический анализ составов в диапазоне 50–1350 °С. Исследования проводили для составов, в которых добавку МКВ в шихту вводили за счет замещения муллита, образующегося в системе при высокотемпературном синтезе. На рис. 1 показаны данные ДСК в зависимости от состава исходной смеси. Кривые ДСК показывают, что процесс синтеза происходит в несколько стадий. При 90–300 °С наблюдаются эндотермические эффекты, обусловленные удалением механически и физически связанной воды из талька и глинистых минералов. Эндотермические эффекты при 500–600 °С указывают на разложение глинистых минералов и образование метакаолинита. При повышении температуры до 700–750 и 800–950 °С происходит разложение талька, при 980–1000 °С наблюдается экзотермический эффект, обусловленный выделением свободной энергии метакаолинита в момент изометрического выравнивания $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_6]$ и их сегрегации, а также кристаллизацией из аморфной составляющей, присутствующей в МКВ, муллитоподобной фазы. По данным РФА (рис. 2) полученные материалы состоят из кордиерита и муллита, присутствуют шпинель, формирующаяся при взаимодействии оксидов магния и алюминия, а также корунд, образующийся при перекристаллизации глинозема.

Анализ соотношения интенсивностей дифракционных максимумов кристаллических фаз образцов показывает, что при введении МКВ относительное количество кордиерита и муллита незначительно увеличивается, что связано с активизацией процессов образования этих фаз при кристаллизации МКВ. При нагреве МКВ до 1000 °С происходят процессы выделения активного диоксида кремния, который вступает в реакцию с компонентами системы с образованием кордиерита, и кристаллизация муллита, идущие с выделением тепла, что подтверждается данными ДСК.

Результаты определения предела прочности при сжатии, пористости и плотности полученных материалов в зависимости от их состава и температуры обжига показали, что при введении огнеупорного наполнителя в количестве сверх 100 % от общего содержания кордиеритомуллитовой матрицы их физико-химические характеристики изменяются незначительно, что связано с увеличением общей доли отощителей в сырьевой массе. Таким образом, введение огнеупорного наполнителя в состав кордиеритомуллитовой матрицы неэффективно. При замещении муллита, образующегося в системе при высокотемпературном синтезе, наполнителем в виде МКВ пористость материала снижается, а плотность и прочность увеличиваются (рис. 3).

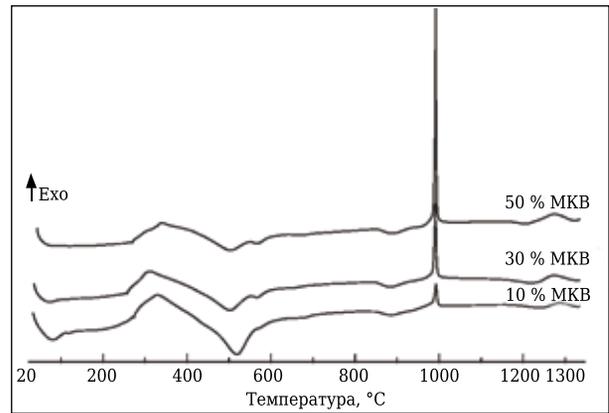


Рис. 1. Кривые ДСК составов с разным содержанием добавки МКВ (указано на кривых)

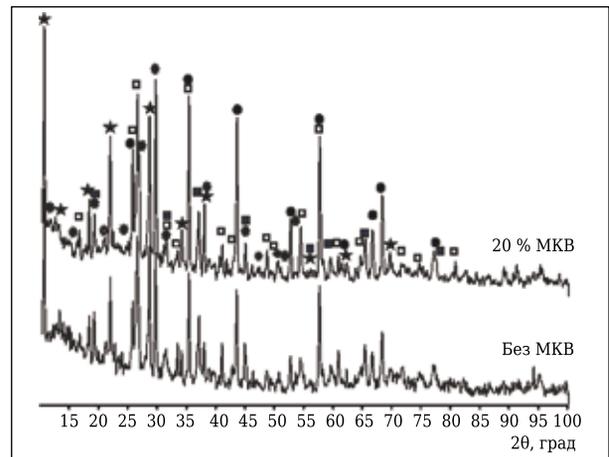


Рис. 2. Дифрактограммы материалов без добавки и с 20 % МКВ: □ — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; ★ — кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$; ■ — шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; ● — корунд; * — кварц

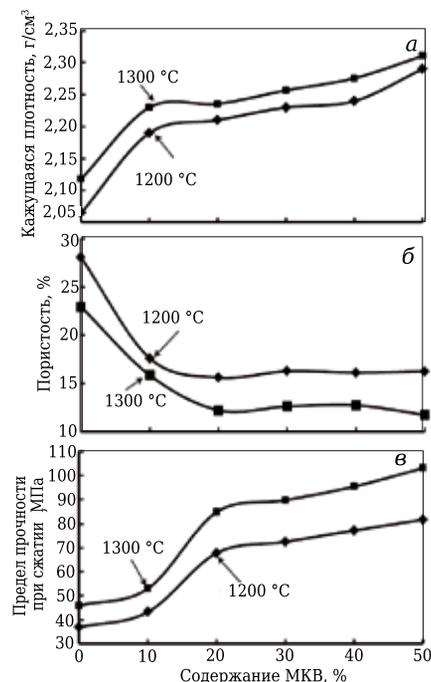


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности (а), пористости (б) и предела прочности при сжатии (в) образцов, обожженных при 1200 и 1300 °С, от количества добавки МКВ

Увеличение прочности материала связано с повышенной долей армирующей составляющей и степени спекания материала за счет добавки МКВ. При этом оптимальное количество наполнителя МКВ для увеличения прочности — интервал 20–50 %. Однако увеличение количества волокна усиливает усадку, которая при содержании наполнителя 40–50 % достигает 7,5–8,0 % (у исходного состава без наполнителя усадка 3,1 %). При повышении температуры обжига степень спекания материала растет, о чем свидетельствуют снижение пористости материала и увеличение его плотности и прочности. Таким образом, использование МКВ в качестве армирующего компонента смесей для получения

муллитокордиеритовой керамики позволяет достигнуть повышения предела прочности при сжатии в 1,2–2,0 раза. Результаты измерения ТКЛР исследуемых материалов в зависимости от состава и температуры измерения показали, что их ТКЛР составляет $4,1 \cdot 10^{-6}$ – $5,0 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ и мало изменяется при повышении содержания МКВ и температуры обжига.

Структура опытных образцов, изученная с помощью сканирующего микроскопа JEOL JSM 5610 LV, показана на рис. 4. Как видно, структура образцов гетерогенная, сочетающая кристаллы разных формы и размеров с прослойками стеклофазы. Структура исходной муллитокордиеритовой матрицы представлена кристаллами неправильной формы размерами от нескольких микрон до 50–55 мкм. Более крупные — это кристаллы кордиерита, которые формируются раньше, чем муллит, и имеют более высокую скорость роста. Муллит образуется из тонкодисперсных глинистых частиц или из расплава, поэтому его кристаллы имеют меньшие размеры. Прослойки стеклофазы 5–15 мкм; ее количество невелико, что не позволяет заполнить все поровое пространство спекаемой системы, поэтому материал характеризуется пористостью. Введение огнеупорных наполнителей изменяет структуру опытных образцов.

Введение добавки МКВ способствует не только уплотнению, но и армированию структуры исходной матрицы. На рис. 4 четко видны игольчато-волокнистые кристаллы муллита, сохраняющие форму исходного волокна и располагающиеся между кристаллами кордиерита, а также в стеклофазе. Такая структура

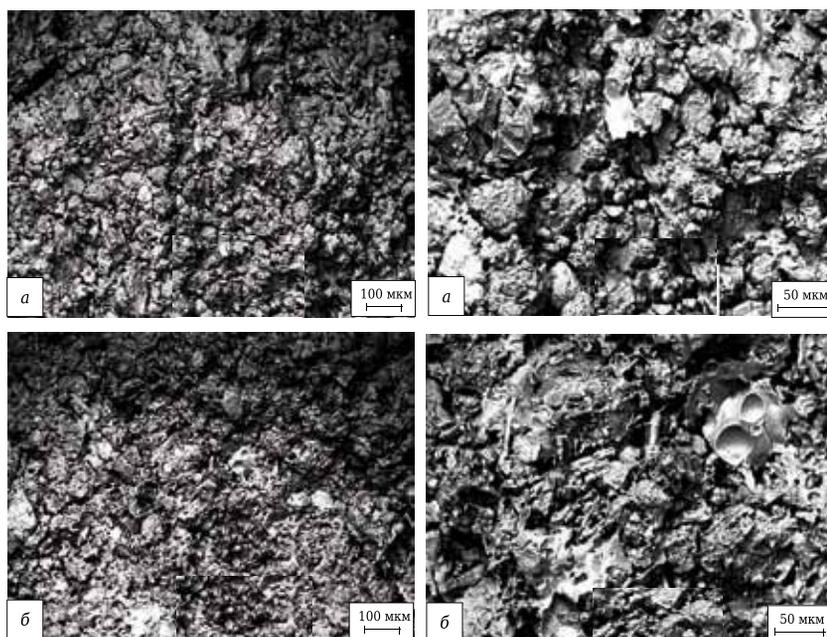


Рис. 4. Данные электронной микроскопии поверхности образцов керамических материалов: а — исходная муллитокордиеритовая матрица; б — то же при введении 20 % МКВ

обеспечивает значительное улучшение прочностных характеристик материала, полученного с использованием МКВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, касающиеся получения термостойких материалов на основе муллитокордиеритовой матрицы, при использовании для улучшения их физико-механических характеристик волокнистых наполнителей. Введение металлической фибры в качестве армирующего наполнителя в состав материала не позволяет использовать его при температуре выше 1200 °С ввиду окисления и взаимодействия с компонентами массы с образованием железосодержащих легкоплавких эвтектик. Это приводит к вспучиванию материала при обжиге, несмотря на повышение прочности полуфабриката после сушки.

Установлено, что введение 20–50 % МКВ в счет замещения муллита, образующегося в системе при высокотемпературном синтезе, позволяет достигнуть увеличения предела прочности при сжатии синтезированного материала в 1,2–2,0 раза; его ТКЛР мало изменяется при повышении содержания МКВ и температуры обжига.

На основе результатов проведенных исследований установлены зависимости свойств материала и формирования фазового состава во взаимосвязи с исходным составом композиций для получения армированной структуры на основе муллитокордиеритовой матрицы с использованием добавки волокнистого муллитокремнеземистого наполнителя.

Библиографический список

1. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика : уч. пособие для вузов / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.

2. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под общей ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.

3. **Авакумов, Е. Г.** Кордиерит — перспективный керамический материал / Е. Г. Авакумов, А. А. Гусев. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1999. — 166 с.

4. **Зобина, Л. Д.** О возможности повышения температуры службы материалов на основе кордиерита / Л. Д. Зобина, Г. Д. Семченко, Я. Г. Белик // Огнеупоры. — 1982. — № 8. — С. 57, 58.

5. **Подболотов, К. Б.** Синтез кордиеритомуллитовой керамики с применением оксидных цирконий- и алюмосодержащих огнеупорных наполнителей / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, А. Т. Волочко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 7/8. — С. 7–13.

6. **Подболотов, К. Б.** Термостойкие керамические кордиеритовые материалы на основе различных огнеупорных наполнителей / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, Д. Н. Яшеня // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение. — Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2015. — С. 228–238. ■

Получено 14.01.16

© К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, А. Т. Волочко, 2016 г.

ВНИМАНИЕ!

Уважаемые авторы!

☎ Новый телефон редакции: **8 (495) 955-01-83**

✉ Электронный адрес пока остается прежним: **ogneupor@imet.ru**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Десятая международная специализированная выставка

13 - 15 сентября 2016

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7, залы 1 и 2

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

13 - 14
сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- ▶ Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- ▶ Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- ▶ Лабораторные печи, сушильные шкафы
Лабораторное оборудование
- ▶ Установки нанесения покрытий
- ▶ Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- ▶ Лазерно-технологическое оборудование
- ▶ Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- ▶ Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль

Информационная поддержка:



▶ Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов

▶ Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка

▶ Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов

▶ Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов

▶ спец. раздел **Футеровка печей:** огнеупоры, теплоизоляция, клеи, футеровочные работы

105 экспонентов из 15 стран мира
3022 кв.м. экспозиции
2690 посетителей-специалистов

Организатор:  **ООО «Выставочная Компания «Мир-Экспо»** | 115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620 | E-mail: info@htexporus.ru
Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka