

УДК 666.762.14+666.762.52]:621.785-97

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОУДАРА И ДОБАВКИ ГЛИНЫ НА СВОЙСТВА МУЛЛИТОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Показано влияние добавок глины, Y_2O_3 и разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С на развитие кристаллических фаз, размеров кристаллов, модуля упругости, предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, линейной корреляции между модулем упругости и $\sigma_{изг}$ керамических образцов, полученных в ходе традиционного спекания смесей компонентов при 1300 и 1500 °С. Наиболее интенсивное развитие кристаллизации муллитовой фазы и тетрагонального ZrO_2 и связанное с этим увеличение размеров кристаллов происходят в образцах, полученных при 1300 °С и подверженных термоудару при разнице температур 1400/20 и 1500/20 °С. Такие образцы имеют наибольшие значения модуля упругости и $\sigma_{изг}$, характеризуются развитием линейной корреляции между модулем упругости и $\sigma_{изг}$.

Ключевые слова: муллитоциркониевая керамика, добавки Y_2O_3 и глины, термоудар, свойства.

В настоящее время достаточно широкое распространение получила муллитовая и муллитоциркониевая керамика, применяемая в качестве конструкционного материала [1–4]. В первую очередь это обусловлено высокими показателями ее механических свойств — плотности, пределов прочности при сжатии и изгибе, твердости по Виккерсу [1–3]. С другой стороны, показатели данных свойств керамики в большой степени зависят от интенсивности спекания исходной смеси компонентов, вида, количества и размера зерен добавки ZrO_2 , фазовых трансформаций, в частности ZrO_2 , в ходе спекания и развития микроструктуры керамики [2–4]. В результате совокупности указанных факторов происходит изменения качественных характеристик службы и сроков эксплуатации керамики [2, 3, 5]. Параметры керамики зависят также от структурных изменений в самом материале, связанных с образующимися и накапливающимися со временем внутренними напряжениями, распределение которых не всегда равномерно в объеме материала [5, 6]. Это приводит к возникновению микротрещин в материале, их росту и смещению в область наибольших напряжений [5, 6]. Такие эффекты интенсивно развиваются при эксплуатации муллитоциркониевой керамики в тепловых узлах и агрегатах в качестве футеровочных материалов печей в отраслях силикатной промышленности (стеколь-

ной, цементной), ковшей для плавки металлов и разливки их расплавов, тиглей и форм для остывания полученных расплавов, составных частей двигателя внутреннего сгорания. При этом требуется одновременное сочетание конструктивных, жаростойких и огнеупорных свойств керамического материала, на него влияют различные характеристики условий эксплуатации — температура, продолжительность процесса, перепад температур в процессе нагрев – охлаждение, количество циклов нагрев – охлаждение и различия температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) кристаллических фаз (муллита, модификаций ZrO_2), входящих в состав керамического материала [5–8].

В ходе частой и продолжительной эксплуатации керамического материала при высоких температурах в нем развиваются пластические свойства или реализуется его переход в вязкотекучее состояние [7, 8]. В ходе процессов нагрев – охлаждение, увеличивающегося количества их циклов материал испытывает достаточно сильные сжимающие, растягивающие, сдвигающие напряжения в продольном и поперечном сечениях, из-за чего в некоторых случаях материал приобретает выгнутую или вогнутую форму [9, 10]. Особо опасно возникновение существенного перепада температур в материале в процессах нагрев – охлаждение [11], при котором расширение (сжатие) одних участков керамического материала не согласуется с расширением (сжатием) соседних [8, 9], что приводит к развитию в материале при его эксплуатации внутренних напряжений, а при охлаждении — к возникновению термических напряжений [11]. На практике это выражается в виде крошения, осыпания и даже полного разрушения материала [9, 11]. Такие эффекты в муллитоциркониевой керамике связаны



А. В. Хмелёв
E-mail: aleksejs_hmelovs@ktf.rtu.lv

главным образом с фазовыми трансформациями ZrO₂ и различиями между ТКЛР муллитовой и тетрагональной фаз ZrO₂ [9, 10]. В силу этого резко снижаются механические показатели материала, например модуль упругости, предел прочности при изгибе [10, 11]. Для улучшения показателей используется несколько подходов: оптимальное количество применяемого ZrO₂ [5, 6, 8, 10], регулирование количества применяемого циркона (ZrSiO₄) [11, 12].

В настоящей работе получали образцы муллитоциркониевой керамики в виде пластинок из смесей оксидных порошков Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂ с добавками Y₂O₃ и глины при 1300 и 1500 °С, изучали влияние добавок и разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С при термоударе в ходе одного цикла нагрев – охлаждение на развитие кристаллических фаз, размеров кристаллов, модуля упругости, предела прочности при изгибе, линейной корреляции между модулем упругости и σ_{изг}. Исходные компоненты, используемые для получения муллитоциркониевой керамики, и их характеристика приведены в табл. 1.

Глина, используемая в спекаемой исходной смеси компонентов, характеризуется средними химическим и минеральным составами. Химиче-

ский состав, мас. %: SiO₂ 50,5, Al₂O₃ 20,8, Fe₂O₃ 7,5, TiO₂ 1,2, CaO 1,9, MgO 3,6, K₂O 6,0, Na₂O 1,8, вода, органические примеси 6,7. Минеральный состав, мас. %: иллит Al_{2-x}(OH)₂[(Si,Al)₂O₅]₂·K_{0,5}(H₂O)_n 60, кварц SiO₂ 18, кальцит CaCO₃ 3,5, гётит α-FeOOH 7, каолинит Al₂(OH)₄[Si₂O₅] 4,8, вода, органические примеси 6,7. Состав исходной шихты компонентов, мас. %: γ-Al₂O₃ 62,30, SiO₂ 28,00, ZrO_{2 мон} 5,20, Y₂O₃ 4,50, иллитовая глина 8,00 (сверх 100 %).

Приготовление исходных компонентов шихты, спекание смесей компонентов, получение образцов, изучение их свойств показаны на схеме (рис. 1).

Определение термоудара для полученных при 1300 и 1500 °С образцов проводилось следующим образом: образцы нагревали в печах до выбранной температуры со скоростью 15 °С/мин, выдерживали при данной температуре 30 мин, после чего образцы вынимали из печи и охлаждали в химическом стакане с холодной водой. Устойчивость образцов к термоудару определяли в ходе одного цикла нагрев – охлаждение.

Состав кристаллических фаз в образцах до и после термоудара определяли рентгенодифракционным методом (модель PANalytical X'Pert PRO) с Cu K_α-излучением, интервалом сканирования 2θ = 10÷70°, скоростью вращения гониометра 2 °С/мин.

Размеры кристаллов определяли из полученных дифракционных максимумов кристаллических фаз с использованием формулы Шеррера

$$D = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta,$$

где *D* — размер кристалла, нм; *k* — постоянная Шеррера (0,87–1); λ — длина волны рентгеновского излучения, λ = 0,15418 нм; *B* — разница между углами падения θ₁ и отражения θ₂ рентгеновского луча, *B* = θ₂ – θ₁ (радианы), углы θ₁

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Исходные компоненты	Фирма-производитель	Степень чистоты, %
γ-Al ₂ O ₃	Aldrich, Бельгия	98,7
SiO ₂	Merck, Германия	97,5
ZrO _{2 мон}	Aldrich, Бельгия	99,5
Y ₂ O ₃	Acros Organics, Бельгия	99,5
Глина	Месторождение Лиепас, Латвия	58,5

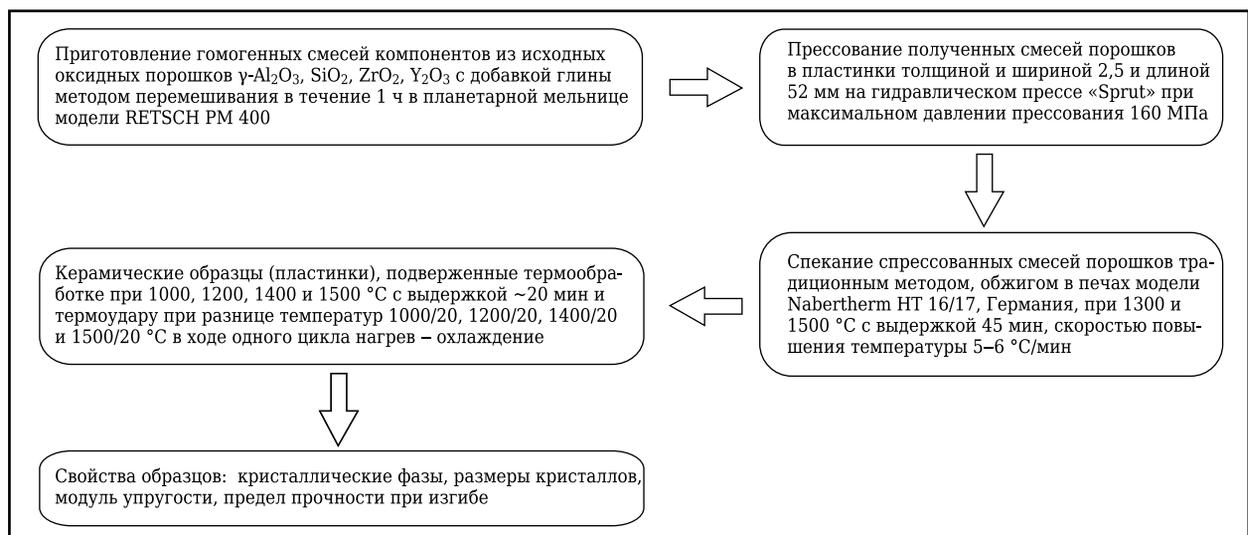


Рис. 1. Схема приготовления исходных компонентов шихты, спекания полученных смесей компонентов, получения керамических образцов, изучаемые свойства образцов

и θ_2 определяли при полуинтенсивности, угол θ — при максимальной интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз.

Модуль упругости определялся методом регистрации распространяющихся через испытуемый образец звуковых волн, определяемых специальным микрофоном и анализируемых оборудованием Фурье, создаваемых при ударах маленького полимерногo «молоточка», на конце которого закреплен стальной шарик диаметром ~ 4 мм, по поверхности керамической пластинки, расположенной на двух взаимно параллельных металлических опорах, покрытых мягким, тонким полимерным слоем. В качестве экспериментальной установки для определения модуля упругости использовали оборудование Buzz-o-Sonic (модель BuzzMac International, LLC, USA).

Расчет модуля упругости проводили по формуле

$$E = 0,9465 \rho f^2 L^4 T_1 / t^2,$$

где E — модуль упругости, ГПа; ρ — плотность образца, г/см³; L — длина образца, мм; f — частота звуковых волн, Гц; T_1 — фактор коррекции, зависящий от размеров испытуемого образца; t — толщина образца, мм.

Предел прочности при изгибе образцов $\sigma_{изг}$ определяли трехточечным методом с использованием оборудования модели ZWICK/ROEL BDO-FB20TN.

Расчет $\sigma_{изг}$ проводили по формуле

$$\sigma_f = 3F(l - 2x) / 2bh^2,$$

где σ_f — напряжение при испытании на изгиб, МПа; F — нагрузка на образец, МПа; l — длина образца, мм; x — расстояние между двумя взаимно параллельными опорами, мм; b — ширина образца, мм; h — толщина образца, мм.

Развитие кристаллических фаз в образцах, полученных при 1300 и 1500 °С, показано на рис. 2.

Результаты рентгенофазового анализа образца, спеченного при 1300 °С, показывают на-

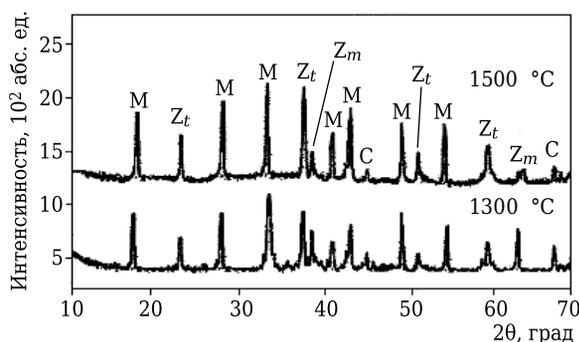


Рис. 2. Состав кристаллических фаз образцов, полученных при 1300 и 1500 °С: М — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; Z_m — моноклинный ZrO_2 ; Z_t — тетрагональный ZrO_2 ; С — корунд $\alpha-Al_2O_3$

личие менее развитых кристаллических фаз муллита и тетрагонального ZrO_2 . В образце, спеченном при 1500 °С, также наблюдаются недостаточно интенсивные муллитизация и формирование тетрагонального ZrO_2 . Для стимулирования этих процессов образцы подвергали термоудару в диапазоне 1000/20–1500/20 °С в ходе одного цикла нагрев – охлаждение.

Увеличение разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С при термоударе образцов стимулирует развитие в них интенсивных дифракционных максимумов муллита и тетрагонального ZrO_2 (рис. 3, а). Это связано со структурированием данных кристаллических фаз через остаточный расплав вследствие неполного спекания при 1300 °С образца с добавкой глины. Структурирование происходит в процессе повышения температуры термообработки и

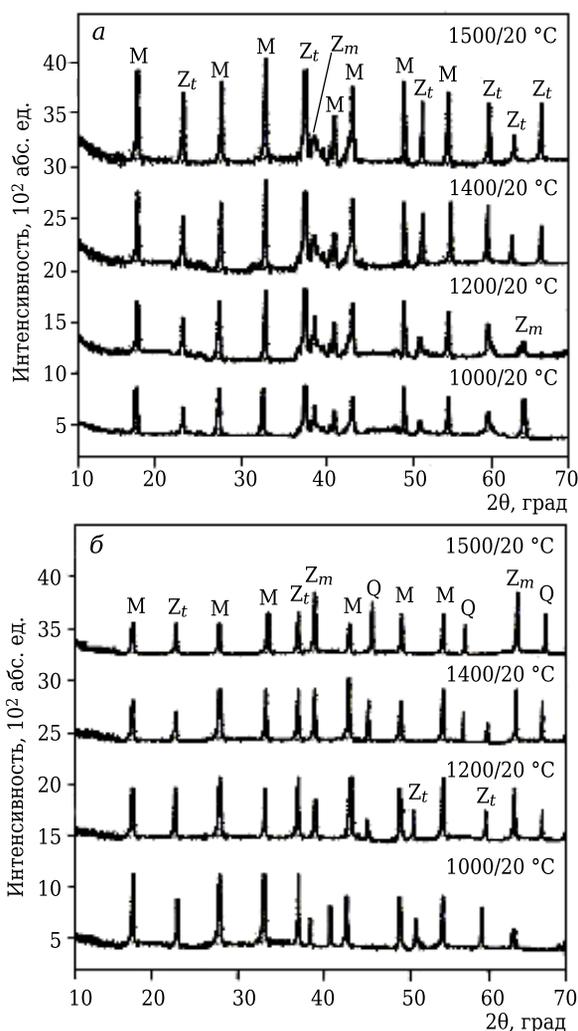


Рис. 3. Состав кристаллических фаз образцов, спеченных при 1300 (а) и 1500 °С (б), после термоудара в диапазоне 1000/20–1500/20 °С: М — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (а, б) при 1000/20, 1200/20 °С; М — муллит $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (б) при 1400/20, 1500/20 °С; Z_m — моноклинный ZrO_2 ; Z_t — тетрагональный ZrO_2 ; Q — кварц SiO_2

при постепенном, равномерном охлаждении образцов в ходе термоудара. В результате данные кристаллические фазы формируются в виде стабильного твердого раствора муллита и твердого раствора замещения ZrO_2 соответственно.

Однако значительные изменения состава кристаллических фаз (рис. 3, б) после термоудара 1000/20–1500/20 °С наблюдаются в образцах, спеченных при 1500 °С. Различия связаны с уменьшением интенсивности образования муллитовой фазы, появлением кристаллического SiO_2 (кварца). По-видимому, это обусловлено нарушением стехиометрического состава муллита в ходе неравномерного охлаждения образцов начиная с 1200/20 до 1500/20 °С, вызванного их неравномерным прогревом при термообработке. В результате формируются метастабильный твердый раствор муллита с возможной стехиометрией $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и кристаллическая фаза SiO_2 согласно диаграммам состояния равновесия двухфазной системы $Al_2O_3-SiO_2$ (по Рисбуду и Паску) [4]. Наблюдается также уменьшение количества фазы тетрагонального ZrO_2 (см. рис. 3, б), что связано с различной степенью распада образовавшегося при спекании твердого раствора замещения ZrO_2 и формированием твердого раствора внедрения ZrO_2 в присутствии SiO_2 . Происходит увеличение количества фазы моноклинного ZrO_2 .

Развитие кристаллических фаз в образцах вследствие термоудара влияет на размеры кристаллов этих фаз (табл. 2). Более постепенное и равномерное охлаждение образца по толщине с увеличением разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С способствует росту кристаллов муллитовой фазы и тетрагонального ZrO_2 . При резком охлаждении (1400/20, 1500/20 °С) в образцах формируются кристаллы муллитовой фазы и тетрагонального ZrO_2 меньшего размера, одновременно увеличиваются размеры кристаллов моноклинного ZrO_2 и кристаллического SiO_2 (кварца).

Повышение разницы температур при термоударе образцов способствует увеличению значений модуля упругости и предела прочности при изгибе (рис. 4). Увеличение разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С способствует росту значений модуля упругости и предела прочности при изгибе образцов,

спеченных при 1300 °С. По-видимому, это связано с уменьшением вязкости остаточного расплава с ростом температуры термообработки, что способствует более равномерному прогреву образцов, уменьшению различий ТКЛР кристаллических фаз (муллита и тетрагонального ZrO_2), переходу моноклинного ZrO_2 (рис. 2) в тетрагональный и его развитию (рис. 3, а). В результате значительно уменьшаются внутренние напряжения, поэтому постепенное, равномерное охлаждение и связанное с этим развитие структурирование фазы тетрагонального ZrO_2 в образцах существенно снижают термические напряжения при термоударе. В этих условиях

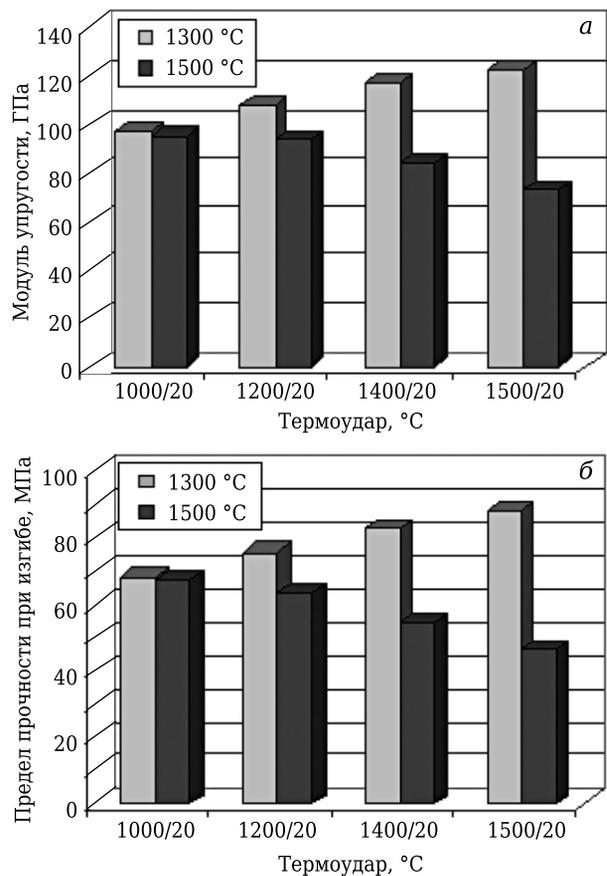


Рис. 4. Изменение модуля упругости и предела прочности при изгибе образцов после термоудара в зависимости от разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С

Таблица 2. Размеры кристаллов в образцах после термоудара

Термоудар, °С	Размеры кристаллов, мкм, в образцах, обожженных при температуре, °С						
	1300			1500			
	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	ZrO_2 тет	ZrO_2 мон	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$	ZrO_2 тет	ZrO_2 мон	SiO_2 (кварц)
1000/20	22,5	18,1	13,2	32,5	19,5	7,6	—
1200/20	23,0–25,1	21,3	11,0	32,2–31,0	17,2	11,2	9,7
1400/20	27,0–29,3	23,5	8,1	25,0–22,5	14,0	13,5	11,2
1500/20	30,5–32,0	25,2	6,3	21,1–18,8	11,8	16,1	13,7

развиваются упругие свойства образцов, что показывает более высокие значения модуля упругости. Одновременно чем более упругими свойствами характеризуется образец, тем больше его сопротивление деформации под действием приложенной нагрузки. Для разрушения таких образцов необходимы большие внутренние напряжения, в результате образцы обладают более высоким пределом прочности при изгибе (см. рис. 4).

Меньшими значениями модуля упругости и предела прочности при изгибе с ростом разницы температур характеризуются образцы, спеченные при 1500 °С. Наибольшие значения этих показателей (см. рис. 4) у образцов после термоудара при 1000/20 и 1200/20 °С. Это связано с наименьшим различием ТКЛР кристаллических фаз (муллита и тетрагонального ZrO_2) в ходе термообработки при 1000 и 1200 °С. В результате формируются меньшие внутренние напряжения. С другой стороны, это способствует более равномерному прогреву образцов при термообработке и постепенному их охлаждению с формированием относительно стабильного твердого раствора замещения ZrO_2 при термоударе в виде тетрагонального ZrO_2 (см. рис. 3, б).

Однако с повышением температуры термообработки до 1400 и 1500 °С резко возрастают различия между ТКЛР муллитовой фазы и тетрагонального ZrO_2 [9]. Это приводит к несогласованному расширению в материале одних участков относительно других. Возникают большие внутренние напряжения, усиливающиеся вследствие большой плотности отдельных участков спекшегося образца, что затрудняет дополнительное расширение участков относительно друг друга. Из-за большей разницы ТКЛР фаз происходит неравномерный прогрев образцов и формируются различно прогретые участки. В результате при резком охлаждении (1400/20, 1500/20 °С) в образцах развивается значительный перепад температур. Это вызывает дестабилизацию и даже распад образованного при спекании твердого раствора замещения ZrO_2 с частичным и полным, соответственно, выделением Y_2O_3 из данного раствора. Уменьшается интенсивность образования тетрагонального ZrO_2 , его перестраивания в моноклинный ZrO_2 , на дифрактограмме отсутствуют дифракционные максимумы тетрагонального ZrO_2 при значениях 2θ 51 и 59,5° (рис. 3, б). Трансформация тетрагонального ZrO_2 в моноклинный сопровождается уменьшением объема [10], вследствие чего сжатие материала из-за различно прогретых участков происходит неравномерно. Появляются области с большими термическими напряжениями, которые неравномерно распределены в объеме материала [7, 8]. Вокруг них формируются микротрещины, происходит их рост, снижаются значения модуля упругости

и предела прочности при изгибе образцов (см. рис. 4). На практике образцы-пластинки после термоудара при 1400/20 и 1500/20 °С характеризуются выгнутой формой и микротрещиноватой структурой.

На основании полученных данных на рис. 5 представлена линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при изгибе образцов.

Развитие упругих свойств, увеличение предела прочности при изгибе образцов (см. рис. 4) с ростом разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С способствуют формированию линейной корреляции между модулем упругости и пределом прочности при изгибе. Это связано с уменьшением внутренних напряжений при термообработке образцов и постепенным их охлаждением при термоударе.

Однако накопление, развитие внутренних напряжений и формирование перепада температур в образцах с ростом разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С ухудшают упругие и прочностные свойства образцов (см. рис. 4). Это

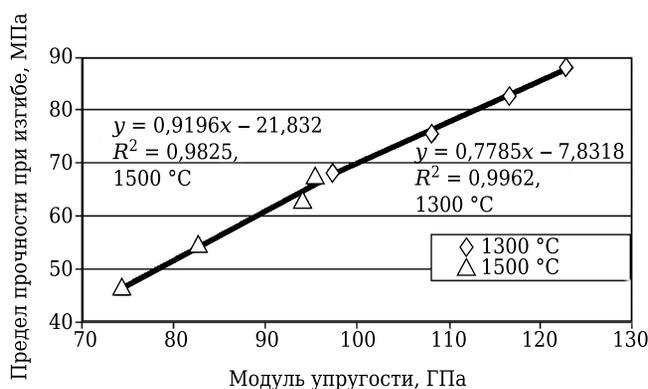


Рис. 5. Линейная корреляция между модулем упругости и пределом прочности при изгибе образцов после термоудара

искажает линейную корреляцию между модулем упругости и пределом прочности при изгибе.

В работе показаны результаты развития кристаллических фаз, размеров кристаллов, модуля упругости, предела прочности при изгибе, линейной корреляции между этими показателями керамических образцов, полученных традиционным способом из смесей компонентов с добавками Y_2O_3 и глины при 1300 и 1500 °С и подверженных термоудару при разнице температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С в ходе одного цикла нагрев – охлаждение.

Увеличение разницы температур в диапазоне 1000/20–1500/20 °С при термоударе образцов, спеченных при 1300 °С, способствует развитию в них кристаллических фаз — муллита и тетрагонального ZrO_2 , размеров кристаллов этих фаз, увеличению значений модуля упругости и предела прочности при изгибе, развитию ли-

нейной корреляции между модулем упругости и пределом прочности при изгибе в отличие от аналогичных образцов, спеченных при 1500 °С и подверженных термоудару в том же диапазоне разницы температур.

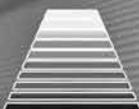
Библиографический список

1. **Ebadzadeh, T.** Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties / *T. Ebadzadeh* // *Mat. Sci. Eng. A.* — 2003. — Vol. 355, № 1/ 2. — P. 56–61.
2. **Lin, Y.** Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering / *Y. Lin, Y. Chen* // *Mat. Sci. Eng. A.* — 2001. — Vol. 298, № 1/ 2. — P. 179–186.
3. **Park, H. C.** Preparation of zirconia – mullite composites by an infiltration route / *H. C. Park, T. Y. Yang, S. Y. Yoon* // *Mat. Sci. Eng. A.* — 2005. — Vol. 405, № 1/ 2. — P. 2333–2338.
4. **Boch, P.** Ceramic materials: processes, properties and applications / *P. Boch, J. C. Niepce.* — USA, 2007. — P. 213–216.
5. **Medvedovski, E.** Alumina – mullite ceramics for structural applications / *E. Medvedovski* // *Ceramics International.* — 2006. — Vol. 32, № 4. — P. 369–375.
6. **Aksel, C.** Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina – mullite – zirconia refractory material / *C. Aksel, F. Konieczny* // *Glass International.* — 2001. — Vol. 24, № 1. — P. 16–18.

7. **Taheradati, L.** Observation of dislocation assisted high temperature deformation in mullite and mullite composites / *L. Taheradati, J. Trujilo, T. Chen* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 28, № 2. — P. 371–376.
8. **Aksel, C.** Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina – mullite – zirconia and alumina – mullite refractory materials by slip casting / *C. Aksel* // *Ceramics International.* — 2003. — Vol. 29, № 3. — P. 311–316.
9. **Rendtorff, N. M.** Thermal shock behaviour of dense mul-lite - zirconia composites obtained by two processing routes / *N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E. F. Aglietti* // *Ceramics International.* — 2008. — Vol. 34, № 8. — P. 2017–2024.
10. **Rendtorff, N. M.** Thermal shock behaviour of mullite – zirconia – zircon composites. Influence of zirconia phase transformation / *N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E. F. Aglietti* // *J. Therm. Anal. Colorim.* — 2011. — Vol. 104, № 2. — P. 569–576.
11. **Rendtorff, N. M.** Thermal shock resistance and fatigue of zircon – mullite composite materials / *N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E. F. Aglietti* // *Ceramics International.* — 2011. — Vol. 37, № 4. — P. 1427–1434.
12. **Rendtorff, N. M.** Mullite – zirconia – zircon composites: Properties and thermal shock resistance / *N. M. Rendtorff, L. B. Garrido, E. F. Aglietti* // *Ceramics International.* — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 779–786. ■

Получено 11.06.14
© А. В. Хмельев, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ТЕРМООБРАБОТКА

Восьмая международная специализированная выставка

Единственная в России
выставка термического
оборудования и технологий

9 - 11 сентября 2014

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

9-10 сентября

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМООБРАБОТКИ»

Разделы выставки:

- новый раздел Внепечная местная и объёмная термообработка
- Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
- Индукционный нагрев: генераторы индукционных токов, индукционные плавильные печи
- Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
- Размерная и поверхностная обработка: формообразование, напыление
- Лабораторные печи, сушильные шкафы
- Оснастка для термического оборудования
- Системы нагрева и газоснабжения, горелки, электронагревательные элементы
- Неразрушающий контроль, испытательное оборудование, измерительные системы
- Автоматизация термообработки, системы управления и регулирования
- Энергосберегающие технологии термических производств
- Диагностика, реконструкция и модернизация оборудования
- Закалочное оборудование, масла и среды

Информационная поддержка:
























Организатор:
Мир-Экспо

ООО «Выставочная компания «Мир-Экспо» | Россия, 115533, Москва, проспект Андропова, 22
Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83
E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru | Твиттер: @htexpo_ru

