

К. т. н. **В. А. Дороганов** (✉), к. т. н. **Е. А. Дороганов**, к. т. н. **Н. А. Перетокина**,  
к. т. н. **В. И. Онищук**, к. т. н. **Ю. Н. Трепалина**, **О. В. Гавшина**

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 666.762.11+666.762.52]:666.368

## КОРУНДОВЫЕ И ЦИРКОНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

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 типа исходного сырья. Показана возможность использования данных вяжущих для получения высокоплотных керамических композитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

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

**В**ысокие темпы научно-технического развития современного общества способствуют созданию новых композитов, которые характеризуются улучшенными эксплуатационными свойствами и способностью работать в экстремальных условиях: высокие температуры, ионизирующее излучение, коррозионное воздействие, перепад температур, вакуум и др. Современные композиционные материалы независимо от способа их получения являются результатом сочетания различных компонентов, которые могут различаться по химическому составу и физическим свойствам [1, 2]. Различие по свойствам во многих случаях отрицательно сказывается на основных характеристиках композита, что приводит к снижению качества и долговечности материала. Решение задачи повышения эффективности работы материалов в экстремальных условиях связано со стремлением достичь максимальной плотности и прочности композитов и в некоторых случаях высокой химической чистоты, что способствует формированию оптимальной структуры с высокими значениями эксплуатационных характеристик. Эти подходы к решению задачи осуществляются путем использования различных технологических приемов: изменения типа матриц (природного или искусственного происхождения), применения высокого давления формования, повышенных температур термообработки, использования рационального зернового состава заполнителя и матрицы, высокого химического и фазового сродства керамического вяжущего

и заполнителя и др. [3, 4]. Одним из перспективных направлений совершенствования методов создания качественных керамических материалов является технология, основанная на использовании нанодисперсных искусственных керамических вяжущих (ИКВ), которые на стадии формования обеспечивают оптимальную упаковку частиц твердой фазы огнеупоров, минимальную усадку их после сушки и термообработки, а также повышенную механическую прочность [4].

В настоящей работе использовали ИКВ на основе различных техногенных монокристаллических и поликристаллических материалов корундового и циркониевого составов [5–9]. При выборе сырья исходили из того, что данные виды материалов обладают повышенной плотностью и высокой стойкостью к агрессивным средам, так как характеризуются высокой огнеупорностью, стойкостью к испарению в вакууме при высоких температурах, коррозионной стойкостью и др. ИКВ получали методом мокрого помола с подаваемой догрузкой материала в условиях повышенной концентрации твердой фазы. Основные свойства ИКВ определяются концентрацией синтезирующегося в процессе помола нанодисперсного компонента (см. таблицу).

При получении ИКВ синтез нанодисперсного компонента более интенсивен при использовании поликристаллических исходных материалов 2–4 (см. таблицу) по сравнению с монокристаллическими материалами. Процесс идет с меньшими затратами времени и энергии. Это является следствием того, что в поликристаллических системах всегда имеются дефекты решеток, что существенным образом ослабляет связь между кристаллами и способствует более интенсивной механоактивации и диспергированию частиц. Такого рода процесс приводит к незначительному повышению вязкости суспензии



В. А. Дороганов  
E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru

**Свойства полученных ИКВ**

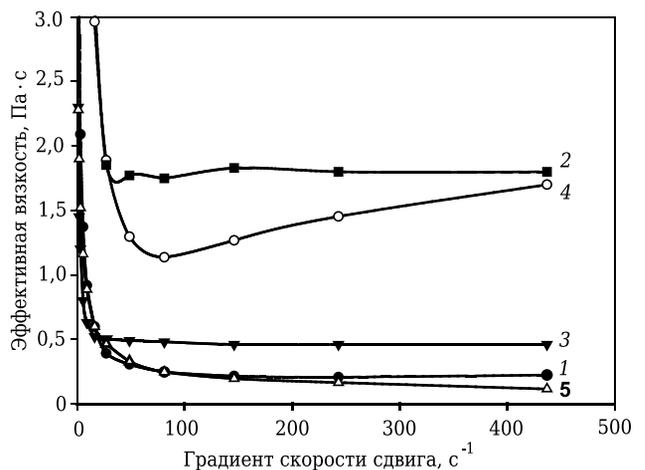
Исходный материал	Исходное сырье	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Объемная концентрация твердой фазы, %	Относительная влажность, %	Содержание частиц мельче 100 нм, %
Корунд:					
1	монокристаллический* <sup>1</sup>	2740	0,58	18	0,2
2	поликристаллический* <sup>2</sup>	2300	0,43	23	0,7
3	γ-Глинозем	2100	0,45	25	1,1
Цирконий:					
4	поликристаллический* <sup>3</sup>	3620	0,58	14	0,8
5	монокристаллический* <sup>4</sup>	3700	0,60	13	0,4

\*<sup>1</sup> Измельченные кристаллы сапфира.  
 \*<sup>2</sup> α-Глинозем, полученный путем обжига γ-глинозема.  
 \*<sup>3</sup> Измельченные кристаллы фианита, стабилизированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 \*<sup>4</sup> Диоксид циркония химически чистый.

(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 (см. рис. 1, кривая 4) реологического поведения. Системы на основе монокристаллического сырья характеризуются тиксотропным характером течения (см. рис. 1, кривые 1, 5) и низкой вязкостью при относительно высокой концентрации твердой фазы (см. таблицу), но с незначительным содержанием нанодисперсного компонента [10–14].

При создании плотной структуры керамических материалов стремятся полностью удалить дисперсионную среду и достигнуть минимального содержания газовой фазы (воздуха) в материале путем оптимизации зернового состава системы, применения внешних воздействий и высокотемпературного спекания. В процессе постадийного синтеза ИКВ за счет механохимического воздействия происходит измельчение частиц твердой фазы, зерновой состав которой стремится в область оптимального зернового распределения, которое 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 большими затратами энергии и времени, что приводит к значительному разбросу диаметра частиц в сравнении с этим показателем поликристаллических ИКВ (рис. 2). При измельчении поликристаллических материалов в процессе синтеза суспензий происходит интенсивное уменьшение диаметра частиц, что приводит к существенному увеличению удельной поверхности, которая способствует росту вязкости системы (см. рис. 1) и влажности.

Уплотнение ИКВ в активных (гипсовых) формах приводит к незначительному снижению плотности систем по сравнению с плотностью



**Рис. 1.** Зависимость эффективной вязкости различных ИКВ (см. таблицу) от градиента скорости сдвига

исходной суспензии (см. таблицу) за счет частичного удаления дисперсионной среды (свободно связанной воды), и происходит набор исходной прочности (до 3 МПа) образцов (рис. 3). Уменьшение плотности является также следствием отсутствия воздушной усадки, так как частицы твердой фазы, характеризующиеся оптимальным полидисперсным зерновым составом, максимально уплотняются в процессе помола ИКВ. Уплотнение материала наблюдается после термообработки при высокой температуре (начиная с 1200–1300 °С). Это происходит в результате удаления на начальной стадии термообработки химически связанной воды, а затем вследствие начала частичного спекания материала, которое сопровождается усадочными явлениями (до 7 %). При этом наблюдается интенсивный рост прочности образцов в десятки раз. Исключением является ИКВ на основе γ-глинозема, образцы которого подвергаются полиморфному переходу в α-модификацию с увеличением истинной плотности с 3700 до 4000 кг/м<sup>3</sup>, что приводит к разупрочнению материала. Наибольшим ростом плотности после обжига характеризуются образцы на основе поликристаллического сырья (ИКВ 2–4), что в 3–4

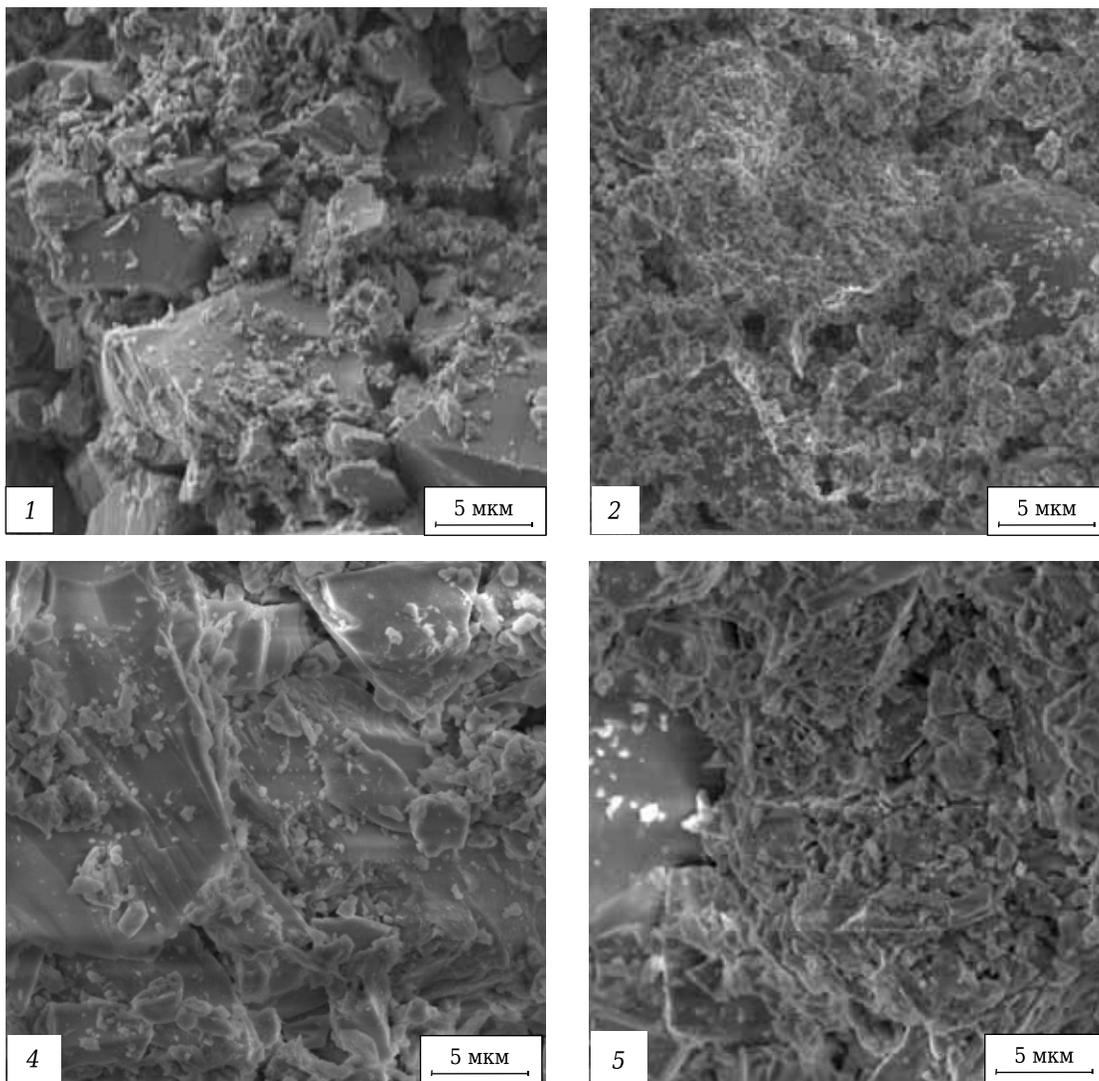


Рис. 2. Микроструктура высушенных образцов на основе различных ИКВ (см. таблицу)

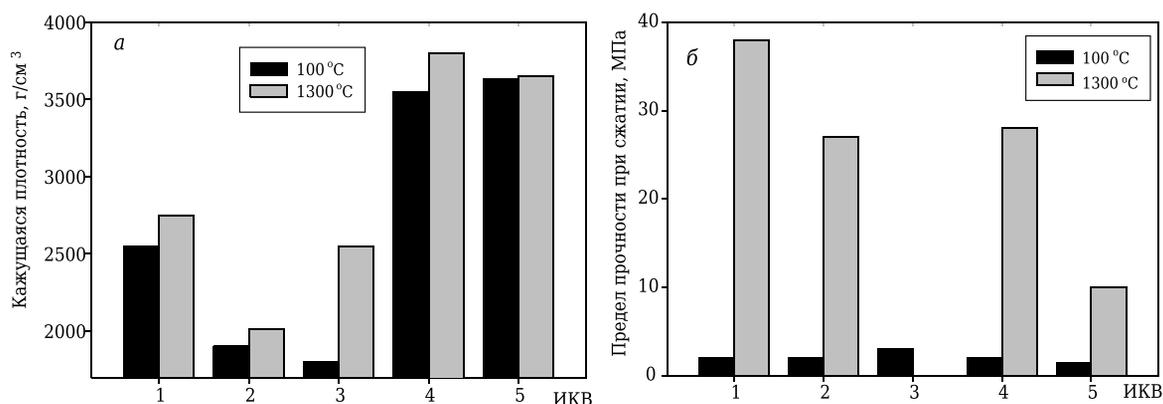
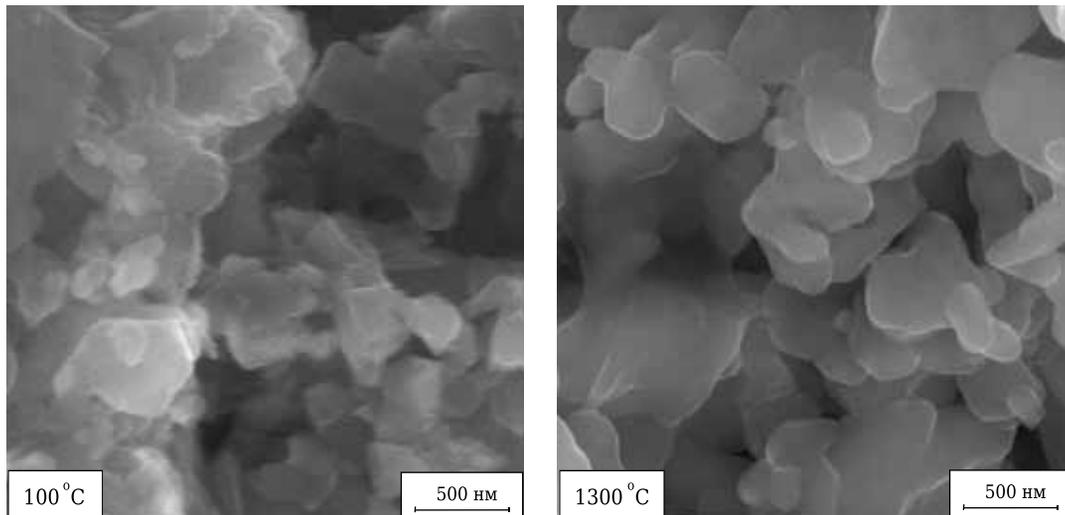


Рис. 3. Диаграммы значений кажущейся плотности (а) и предела прочности при сжатии (б) образцов ИКВ (см. таблицу) после сушки при 100 °С и обжига при 1300 °С

раза 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

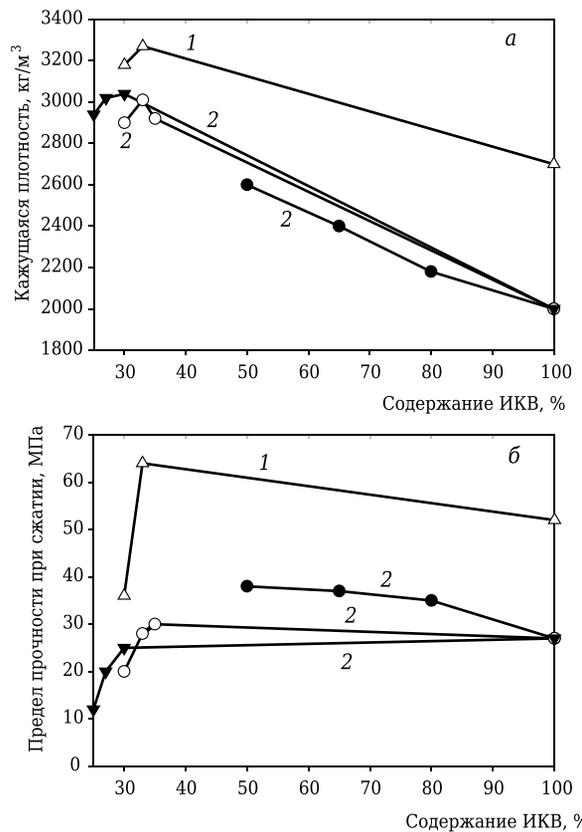
частиц в результате расплавления коллоидной составляющей, о чем свидетельствуют микрофотографии образцов ИКВ на основе поликристаллического корунда (рис. 4), характеризующихся максимальной прочностью.



**Рис. 4.** Микроструктура образцов ИКВ на основе поликристаллического корунда после сушки при 100 °С и обжига при 1300 °С

Одним из способов уплотнения материалов является сочетание дисперсной фазы (вяжущего) и беспористого плотного заполнителя полидисперсного состава. В этом случае появляется возможность создания на основе ИКВ композиционных материалов повышенной плотности при применении различных способов уплотнения: литья, вибропрессования, статического формования и др. Подбором оптимальной концентрации суспензии на основе ИКВ корунда поли- и монокристаллических составов в сочетании с монокристаллическим корундовым наполнителем можно увеличить плотность до 3040–3270 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от типа исходной суспензии (рис. 5), что на 16–34 % выше, чем у образцов без наполнителя. Максимальная плотность материала соответствует 30–35 %-ной концентрации вяжущего при использовании вибро- или полусухого прессования. При использовании метода вибролитья содержание вяжущего не может быть меньше 50 % в силу плохой подвижности массы, поэтому максимальная плотность не превышает 2600 кг/м<sup>3</sup>. Следует отметить, что прочность композитов с понижением содержания ИКВ в системе до 30–50 % и, соответственно, увеличением плотности материала у составов на основе поликристаллического ИКВ практически не изменяется или незначительно (на 1–2 %) возрастает. Образцы на основе ИКВ монокристаллического состава характеризуются большим ростом (20 %) прочности с повышением концентрации наполнителя до 70 % вследствие наличия в системе бездефектных частиц оптимального зернового состава с повышенной прочностью.

При уплотнении композита циркониевого состава на основе поликристаллического ИКВ (см. таблицу) методом вибропрессования про-



**Рис. 5.** Изменение кажущейся плотности (а) и предела прочности при сжатии (б) образцов композитов корундового состава, термообработанных при 1300 °С, от содержания вяжущего при различных способах уплотнения. ИКВ (см. таблицу) указаны на кривых. Способы получения: ● — вибролитье; ○, △ — вибропрессование; ▼ — полусухое прессование

исходит разрыхление структуры в результате полиморфного перехода из моноклинной в стабильную кубическую модификацию, что приво-

дит к снижению прочности материала (рис. 6). Для устранения этого целесообразно использовать метод стабилизации путем дополнительного введения CaO в количестве до 5 %, что подтверждается предварительными исследованиями, результаты которых представлены на рис. 7. Использование стабилизированного ИКВ

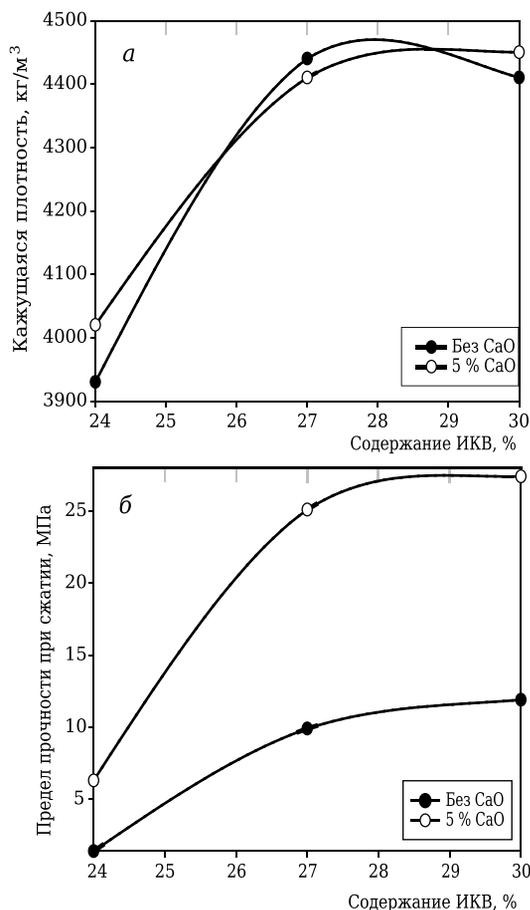


Рис. 6. Зависимость кажущейся плотности (а) предела прочности при сжатии (б) образцов циркониевых композитов, термообработанных при 1300 °С, от содержания ИКВ поликристаллического состава

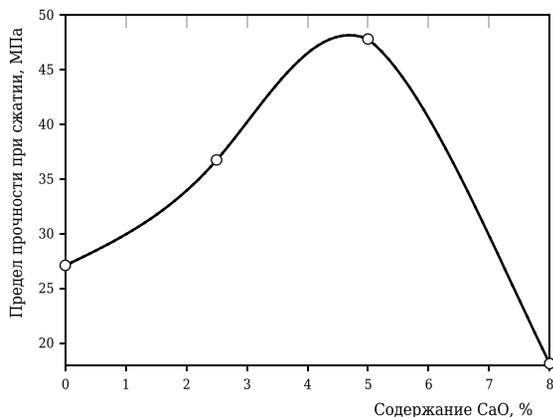


Рис. 7. Зависимость предела прочности при сжатии образцов на основе поликристаллического циркониевого ИКВ от содержания CaO

приводит к увеличению прочности в 2,5 раза при концентрации вяжущего 27 %. Максимальная плотность материала при этой концентрации вяжущего практически не отличается от плотности материала на основе нестабилизированного ИКВ и находится в пределах 4400–4450 кг/м³, что на 15 % выше, чем у отливков на основе суспензии без заполнителя (см. 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 циркониевого ИКВ монокристаллического состава (см. таблицу) изменение значения  $C_V$  путем коррекции режима помолы приводит к тому, что максимальная плотность (4100–4400 кг/м³) композитов, отформованных методами вибролитья и вибропрессования, достигается при  $C_V = 0,47$ , что соответствует плотности ИКВ 3200 кг/м³ (рис. 8). Уплотнение происходит на 25–27 % по сравнению с исходным ИКВ и на 20–24 % по сравнению с отливками из суспензии без заполнителя. Прочность образцов с повышением  $C_V$  увеличивается в 2 раза у исходного ИКВ и в 7–8 раз у композитов. Это происходит потому, что повышенное содержание твердой фазы

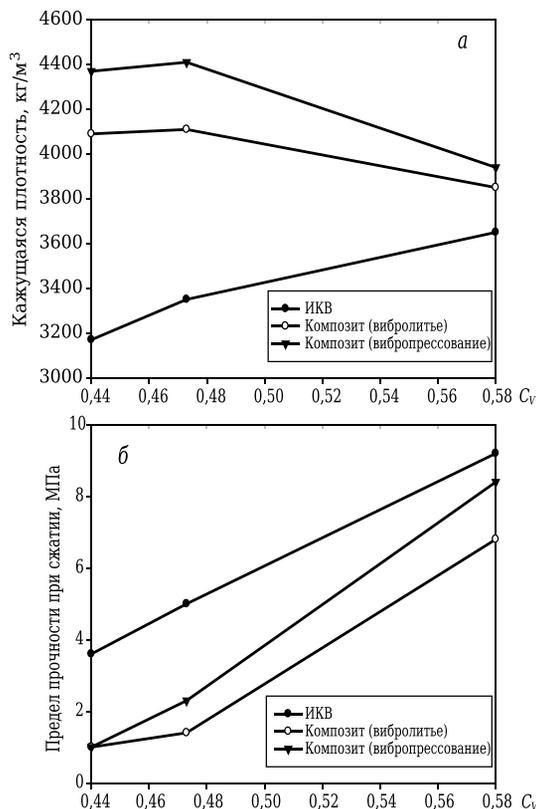


Рис. 8. Зависимость кажущейся плотности (а) и предела прочности при сжатии (б) образцов циркониевых композитов от объемной концентрации  $C_V$  твердой фазы ИКВ монокристаллического состава, термообработанных при 1300 °С

придает системе дополнительную прочность за счет увеличения числа контактов между частицами с последующим их спеканием. Это также является следствием роста удельной поверхности, что приводит к снижению плотности из-за появления большого числа микропор. Введение беспористого монокристаллического заполнителя способствует увеличению плотности системы, однако контактов между частицами вязющего становится меньше, снижается удельная поверхность в системе, а это приводит к существенному снижению 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,

можно существенным образом влиять на физико-механические характеристики материалов на их основе. В результате можно получать компактированные (уплотненные) композиционные материалы циркониевого и глиноземистого состава огнеупорного и технического назначения. Результаты научно-исследовательской работы могут быть использованы при получении инновационных технических решений с последующим внедрением их в производство на предприятиях. Принципы и закономерности создания данных композитов могут быть использованы при разработке научно-технических основ синтеза новых видов керамических материалов для аддитивных технологий в материаловедении, в том числе при разработке радиационно-защитной керамики.

\* \* \*

Работа выполнена в рамках РФФИ № 14-43-08046 и Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

### Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры : справочное издание: В 2 т. Т. 1. Книга 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Metallurgia, 1990. — 270 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны / Ю. Е. Пивинский. — Белгород : БелГТАСМ, 1996. — 148 с.
4. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.
5. **Круглицкий, Н. Н.** Влияние стабилизации и коагуляции на дилатансию минеральных суспензий / Н. Н. Круглицкий, Ю. Е. Пивинский // Химическая технология. — 1981. — № 1.— С. 22–24.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Изучение шликерного литья керамики на основе стабилизированного  $ZrO_2$ , полученного методом химического соосаждения / Ю. Е. Пивинский, А. А. Дабизжа, В. И. Ульрих [и др.] // Огнеупоры. — 1986. — № 1. — С. 24–28.
7. **Пивинский, Ю. Е.** Получение водных циркониевых суспензий и исследование их реологических, технологических и вяжущих свойств / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз // Огнеупоры. — 1979. — № 8. — С. 38–43.
8. **Дороганов, В. А.** Разработка и исследование композиционных огнеупорных материалов на основе модифицированных дисперсных систем / В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. С. Бельмаз [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 35–41.
9. **Doroganov, V. A.** Development and study of composite refractory materials based on modified dispersed systems / V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, N. S. Bel'maz [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 431–437.
10. **Дороганов, В. А.** Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом / В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 45–49.
11. **Doroganov, V. A.** Aspects of the modification of refractory concrete with nanosilica / V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 6. — P. 409–413.
12. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : РИО СПбГТИ (ТУ), 2001. — 174 с.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.
14. **Каплан, Ф. С.** Реологические и коллоидно-химические свойства керамики дисперсных систем / Ф. С. Каплан, Ю. Е. Пивинский // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. — Л. : Наука, 1989. — С. 125–141.
15. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и вяжущие свойства высокоглиноземистых суспензий / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин // Огнеупоры. — 1981. — № 5. — С. 48–52.
16. **Дороганов, Е. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидокремниевых состава / Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко, Н. А. Перетоккина [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160. ■

Получено 07.07.15

© В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, В. И. Онищук, Ю. Н. Трепалина, О. В. Гавшина, 2016 г.