

Инновационные технологии получения керамики

Д. Т. Н. А. Д. Шляпин¹, К. Т. Н. А. Ю. Омаров¹, К. Т. Н. В. П. Тарасовский^{1, 2},
Ю. Г. Трифонов¹, А. И. Айрих¹

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет»,
Москва, Россия

² ЗАО «НТЦ «Бакор», г. Щербинка Московской обл., Россия

УДК 666.32.11-492.2.004.12

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МАРКИ АК12

В процессе химического диспергирования алюминиевого сплава марки АК12 образуется осадок гидроксида алюминия, содержащий большое количество ионов Na. Эти ионы влияют на структуру и фазовый состав образцов из керамики, так как в результате спекания образуется вторая фаза — нефелин, которая равномерно распределяется по границам зерен Al_2O_3 . Изучено влияние степени отмывки исходного порошка Al_2O_3 на физико-механические свойства керамики из этих порошков — предел прочности при изгибе, ударную вязкость, плотность, пористость и трещиностойкость.

Ключевые слова: химическое диспергирование, алюминиевый сплав марки АК12, порошок оксида алюминия, керамический материал.

ВВЕДЕНИЕ

Основная тенденция современного развития мирового промышленного производства — переход к энергосберегающим технологиям, которые обеспечивают высокую степень использования отходов производства и, как следствие, высокую экологическую чистоту этого производства. Получение высококачественного порошка оксида алюминия с помощью химического диспергирования алюминиевых сплавов является актуальной задачей, поскольку в производственном процессе остается большое количество отходов от обработки алюминиевых сплавов, утилизация которых традиционными способами связана с

большими затратами энергии. Ранее [1] был предложен механизм переработки отходов механической обработки алюминиевых сплавов в порошки оксида алюминия с широким спектром свойств, которые могут найти применение при производстве керамики и огнеупоров. Ниже приведены результаты исследований влияния степени очистки порошка гидроксида алюминия от NaOH на физико-механические свойства корундовой керамики, полученной из этих порошков. Степень очистки порошка гидроксида алюминия от NaOH оценивали по pH промывных вод.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПЫТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Технологический процесс изготовления образцов для исследования из осадков — продуктов химического диспергирования алюминиевого сплава можно представить в виде схемы, приведенной на табл. 1. В схеме используются традиционные и общепринятые как в керамической технологии, так и в порошковой металлургии процессы и оборудование. Исключение составляет только первая технологическая операция, для которой потребовалось разработать конструкцию и изготовить реактор [2] из щелочестойкого материала для химического диспергирования алюминиевых сплавов. Полученный осадок (в виде суспензии) — продукт реакции

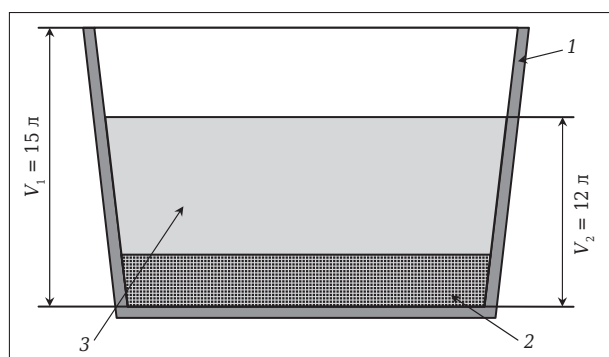


Иллюстрация к процессу отмывки осадка методом декантации: 1 — емкость из щелочестойкого пластика; 2 — отмываемый осадок (суспензия) после отстаивания; 3 — сливаемый слой жидкости над осадком

Таблица 1. Технологическая схема получения образцов керамики из продуктов порошков химического диспергирования сплава Al—Si (12 мас. %)

Номер	Технологическая операция	Оборудование и параметры технологического процесса
1	Химическое диспергирование исходного алюминиевого сплава	Реактор с системой теплоотвода из реакционного объема, 20 %-ный раствор NaOH
2	Отмывка осадка путем декантации	Емкость из щелочестойкого пластика, водопроводная вода
3	Выделение осадка путем вакуумной фильтрации	Форвакуумный насос, воронка Бюхнера, колба Бунзена
4	Сушка осадка на воздухе	Сушильный шкаф СНОЛ-3.5, 60—200 °С, конечная влажность осадка 0
5	Термообработка полученного порошкового продукта на воздухе	Печь СВК-5163 с хромитлантановыми нагревателями, 1350 °С, 1 ч
6	Приготовление шихты путем смешивания порошка с органической связкой	10 %-ный раствор ПВС, 3-10 % на сухой остаток вещества
7	Прессование	Гидравлический пресс П-50, давление 200 МПа
8	Выжигание органической связки на воздухе	Сушильный шкаф СНОЛ-3.5, 350 °С, 1—5 ч
9	Спекание на воздухе	Печь СВК-5163 с хромитлантановыми нагревателями, 1500 °С, 1 ч

находится в щелочной среде, поэтому необходима его отмывка от щелочи дистиллированной водой путем декантации (технологическая операция № 2). В емкость из щелочестойкого пластика (см. рисунок) переносят образовавшийся осадок. Затем в емкость наливают дистиллированную воду из расчета 12—15 л воды на 300—500 г высушенного осадка; далее производят перемешивание и отстаивание осадка в течение 40—60 мин. Образовавшийся слой жидкости над осадком после его промывки аккуратно сливают, оставляя осадок в емкости. Декантацию проводят многократно до заданного значения pH среды (промывной жидкости). В результате последовательных декантаций происходит уменьшение концентрации ионов Na^+ вследствие их удаления из суспензии.

После завершения отмывки осадка его отделяют от жидкости путем вакуумной фильтрации (технологическая операция № 3). Сушкой отмытого осадка на воздухе (технологическая операция № 4) получают порошок, который прокаливают на воздухе (технологическая операция № 5) с целью синтеза оксидной фазы. Для приготовления шихты (технологическая операция № 6) в порошок вводят временную органическую связку, в качестве которой выбран поливиниловый спирт (ПВС). Использовали 10 %-ный водный раствор ПВС. Образцы формовали (технологическая операция № 7) на гидравлическом прессе методом двухстороннего прессования в стальной пресс-форме, давление прессования 200 МПа. Удаление органической связки (технологическая операция № 8) проводили на воздухе при температуре 350 °С и изотермической выдержке 1 ч. Образцы спекали (технологическая операция № 9) на воздухе при 1500 °С в течение

1 ч (скорость нагрева печи 300 °С/ч). Температурно-временные параметры процесса спекания позволяют обеспечивать достаточную прочность получаемой высокопористой керамики.

Значения pH среды жидкости для n -кратной промывки осадка — продукта химического диспергирования сплава Al—Si (12 мас. %) приведены ниже:

$n \dots$	0 ^{*1}	1	2	3	4	5	6 ^{*2}	7	8	9
pH...	12,9	12,7	12,6	12,4	12,1	11,9	11,8	11,1	10,8	10,7
$n \dots$	10	11	12	13	14	15	16	17	18 ^{*3}	
pH...	10,5	10,4	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	

^{*1} Значение pH при $n = 0$ относится к исходному осадку до его отмывки — материал типа 1.

^{*2} После 6-кратной декантации при pH = 11,8, принятом как среднее значение, производили отбор части осадка для изготовления образцов (при $n = 6$ наблюдалась коагуляция осадка) — материал типа 2.

^{*3} pH = 10,3 соответствует максимальной степени отмывки осадка — материал типа 3.

Особенностью процесса отмывки осадка является неизменность pH среды после 12-й декантации, что связано с невозможностью удаления ионного слоя, состоящего из гидроксильных групп $\text{OH}-$, с поверхности частиц осадка, обладающих повышенной адсорбционной способностью. Количество гидроксильных групп в ионном слое связано со степенью дисперсности частиц осадка: чем выше дисперсность частиц, тем больше концентрация гидроксильных групп. По-видимому, удаление ионного слоя возможно только химическим методом (например, путем кислотной отмывки). Из порошков изготавливали образцы и исследовали их свойства.

Таблица 2. Свойства керамических образцов, полученных химическим диспергированием сплава Al—Si (12 мас. %)

Тип материала образцов*	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %	Общая пористость, %	Относительная усадка, %	
					линейная	объемная
1	1,67	22,9	35,1	58,0	2,2	6,2
2	2,76	1,8	29,2	31,0	18,6	45,0
3	2,92	0,7	26,3	27,0	16,4	40,0

* Материал типа 1 получен из исходного осадка при максимальном pH = 12,9, материал типа 2 — из осадка при среднем значении pH = 11,8, материал типа 3 — из осадка при минимальном pH = 10,3.

Таблица 3. Механические свойства керамических образцов, изготовленных из порошка химического диспергирования сплава Al—Si (12 мас. %)

Тип материала образцов (см. табл. 2)	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Трещиностойкость K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	Ударный изгиб a_n , 10 ³ Дж/м ²
1	5	0,2	1,0
2	95	2,0	1,6
3	125	3,0	2,5

ПЛОТНОСТЬ, ПОРИСТОСТЬ И УСАДКА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Минимальные значения плотности и усадки при максимальной пористости (открытой, закрытой, общей) [3] характерны для материала, полученного из материала типа 1 (табл. 2). По-видимому, это связано с синтезом алюминатов натрия (вследствие избытка Na⁺ в исходном осадке), образование которых происходит с увеличением объема. В результате этого процесса, вероятно, разрыхляется структура спекаемых образцов. У материала типов 2 и 3 (из отмытых осадков) наблюдается значительное повышение плотности и усадки по сравнению с материалом типа 1. Для него характерна значительная доля закрытой пористости, образование которой связано с зональным уплотнением высокодисперсной порошковой системы при жидкофазном механизме спекания (в качестве жидкой фазы выступает расплав нефелина) [2].

Следует отметить, что увеличение степени отмытки осадка (материал типа 3 в сравнении с материалом типа 2) приводит к повышению плотности при некотором снижении пористости (открытой, закрытой и общей) и относительной усадки. Можно предположить, что в этом случае происходят уменьшение толщины прослойки нефелина между зернами α -Al₂O₃ и образование межзеренных контактов. При этом реализуется наиболее плотная укладка зерен α -Al₂O₃ и наблюдается снижение пути зернограницного проскальзывания при появлении жидкой фазы в спекаемом материале.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ (ПРОЧНОСТЬ, ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ, УДАРНЫЙ ИЗГИБ)

Механические свойства керамических образцов, полученных химическим диспергированием сплавов алюминия, изучали на образцах размерами 8×8×50 мм по общепринятым методикам [4]. Испытания проводили на машине «Tiratest 2300» и на маятниковом копре. За показатель свойства принимали среднеарифметическое значение результатов испытаний шести образцов. Для изучения трещиностойкости по параметру K_{1c} в образце создавали надрез при помощи алмазного круга толщиной 100 мкм (радиус кривизны вершины надреза 50 мкм) на половину высоты образца. Предел прочности при изгибе и трещиностойкость определяли путем приложения к середине образца сосредоточенной нагрузки (3-точечный изгиб) при скорости перемещения траверсы нагружающего устройства 1 мм/мин. Прочность при ударном изгибе характеризовалась работой, совершаемой ножом маятникового копра, для разрушения призматического образца.

Из табл. 3 видно, что образцы из материала типа 1 имеют крайне низкие показатели механических свойств, что связано, вероятно, как обсуждалось ранее, с разрыхлением его структуры вследствие синтеза значительного количества алюминатов натрия. Следует отметить, что образцы из материала типа 1 легко разрушались руками. Для образцов из материала типов 2 и 3 характерен достаточно высокий уровень $\sigma_{изг}$ (95 и 125 МПа) с учетом их значи-

тельной общей пористости — 27—31 % (для сравнения: $\sigma_{изг}$ высокоплотной алюмооксидной керамики промышленного производства составляет 200—300 МПа [5]). В то же время у таких образцов отмечается большое значение параметра трещиностойкости K_{1c} (2,0 и 3,0 МПа·м^{1/2}), сопоставимого с трещиностойкостью высокоплотной мелкокристаллической алюмооксидной керамики [6], спеченной из порошков промышленного производства. Достаточно высокие значения $\sigma_{изг}$ и K_{1c} образцов из материала типов 2 и 3 можно объяснить частичной релаксацией напряжений на нефелиновых прослойках между зернами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе нагружения.

Следует также отметить, что увеличение степени отмывки исходного осадка приводит к повышению показателей механических свойств. Это, вероятно, происходит за счет некоторого уменьшения количества нефелиновой фазы, которая располагается в областях тройных стыков зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуя дискретные прослойки между ними. При этом между зернами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируются контакты, через которые реализуется прочное диффузионное сращивание в процессе спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью процесса отмывки образцов порошков, полученных химическим диспергированием сплавов Al—Si (12 мас.%) путем декантации, является постепенное снижение рН среды с увеличением кратности циклов отмывки с 12,9 до 10,3. В результате проведенных исследований показано, что увеличение степени отмывки осадка (при снижении рН среды от 12,9 до 10,3) приводит к повышению

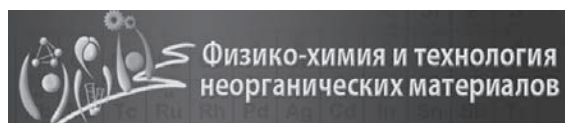
плотности (от 1,67 до 2,92 г/см³) и улучшению механических показателей спеченных образцов керамики ($\sigma_{изг}$ от 5 до 125 МПа, K_{1c} от 0,2 до 3,0 МПа·м^{1/2}, a_n от $1 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^3$ Дж/м²). Это связано с более плотной укладкой зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие образования дискретных прослоек нефелина между ними и их диффузионного сращивания по межзерненным контактам при спекании.

Библиографический список

1. **Омаров, А. Ю.** Технологическая схема спекания нанодисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования / А. Ю. Омаров, Ф. З. Бадаев, Ю. Г. Трифонов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 32—35.
2. **Омаров, А. Ю.** Способы получения водорода как топлива для автомобилей / А. Ю. Омаров, В. В. Козляков, Н. П. Стукалова // Изв. МГИУ. Естественные и технические науки. — 2009. — № 4. — С. 35—42.
3. **Лукин, Е. С.** Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андриянов. — М.: Стройиздат, 1986. — 272 с.
4. Практикум по технологии керамики и огнеупоров; под ред. Д. Н. Полубояринова. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 351 с.
5. **Дудин, В. В.** К определению ударной вязкости хрупких материалов / В. В. Дудин, А. Л. Городнев, Б. С. Скидан [и др.] // Заводская лаборатория. — 1974. — № 7. — С. 876—879.
6. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов; под ред. И. Я. Гузмана. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с. ■

Получено 04.02.13

© А. Д. Шляпин, А. Ю. Омаров, В. П. Тарасовский, Ю. Г. Трифонов, А. И. Айрих, 2013 г.



Физико-химия и технология неорганических материалов

X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

приглашает принять участие в конференции молодых научных сотрудников и аспирантов академических институтов, государственных научных центров, предприятий, занимающихся проблемами металлургии и материаловедения, а также студентов старших курсов и молодых научных сотрудников высших учебных заведений.

Сайт конференции: <http://www.m.imetran.ru>

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, комната № 306 основного корпуса ИМЕТ РАН
Тел.: (499) 135-94-84. E-mail: info@imetran.ru