

Д. Т. Н. И. Д. Кашеев¹, К. Т. Н. Ю. И. Комоликов² (✉), К. Ф.-М. Н. В. И. Пудов²

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Институт физики металлов УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.1-127.017]:621.785.01

ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОРУНДОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Приведены результаты исследования процесса спекания и его влияния на пористую структуру корундовой керамики с добавкой диоксида циркония. Порошковые композиты Al_2O_3 и ZrO_2 (стабилизированный 5 мас. % Y_2O_3) были получены шликерным литьем и спечены при различных температурных режимах. Установлено, что при прочих равных условиях на изменение поверхности пор в ходе спекания влияют исходная поверхность пор, температура спекания и длительность изотермической выдержки.

Ключевые слова: корундовая керамика, диоксид циркония, ртутная порометрия, шликерное литье.

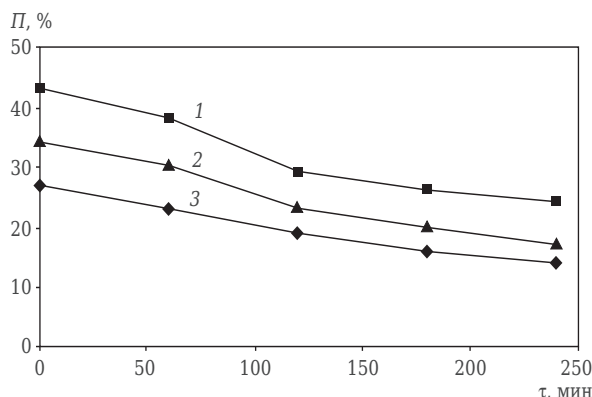
Пористая керамика в настоящее время приобретает все большее значение в различных областях техники и технологии. Особенно применение ее оправдано в тех случаях, когда фильтрация, распределение газов, электрохимические процессы проводятся при высоких температурах и другие материалы оказываются непригодными. Из многообразия требований, предъявляемых к керамике, решающими являются ее структура и связанные с ней свойства, главным образом общая пористость, морфология пор и распределение их по размерам, удельная поверхность и проницаемость. Очевидно, что исследования изменений свойств пористой структуры в процессе спекания являются актуальными.

Для исследования использовали образцы, приготовленные шликерным литьем в гипсовые формы. В качестве исходных материалов для приготовления шликеров по известной технологии [1] использовали порошки ZrO_2 марки ДЦИ-3 производства «Чепецкого механического завода» и Al_2O_3 марки ГН производства Богословского горно-обогатительного комбината. Состав сформованных образцов варьировался соотношением оксидов при смешении шликеров. Сформованные образцы сушили, затем спекали на воздухе при 1350 °С, выдержка при конечной температуре спекания изменялась в интервале от 0 до 240 мин. Полученные таким способом образцы исследовали методом ртут-

ной порометрии [2]. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Влияние длительности спекания образцов при 1350 °С на изменение открытой пористости показано на рисунке, из которого следует, что $P_{\text{отк}}$ образцов снижается с увеличением как содержания ZrO_2 , так и t обжига. Так, образцы, содержащие 5 % ZrO_2 , при выдержке 240 мин имели $P_{\text{отк}}$ 28 % (см. рисунок, кривая 1), а образцы, содержащие 15 %, — всего 17 % (см. рисунок, кривая 3). Согласно классификации пор по размерам, предложенной в публикации [3], можно выделить три группы пор: макропоры, размер более 2 мкм; мезопоры, размер 2–0,5 мкм; микропоры, размер менее 0,5 мкм.

Данные табл. 1 и рисунка показывают, что с увеличением содержания ZrO_2 возрастает плотность сформованных образцов и изменяется характер распределения пор по размерам; при этом доля макропор уменьшается и, соответственно, возрастает доля мезо- и микропор.



Изменение открытой пористости $P_{\text{отк}}$ образцов, обожженных при 1350 °С, от длительности спекания τ и содержания ZrO_2 , мас. %: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15



Ю. И. Комоликов

E-mail: namo@pm.convex.ru

Таблица 1. Физико-керамические свойства* корундовой керамики в зависимости от содержания ZrO_2 и длительности спекания

№ п/п	Массовая доля ZrO_2 , %	Длительность спекания, мин									
		0		60		120		180		240	
		ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$
1	5	0,225	1,661	0,108	0,853	0,090	0,704	0,084	0,558	0,079	0,436
2	10	0,141	1,216	0,086	0,747	0,073	0,589	0,070	0,421	0,065	0,314
3	15	0,082	0,928	0,071	0,694	0,052	0,425	0,045	0,355	0,037	0,217

* ρ — удельный объем пор, $см^3/г$; $S_{уд}$ — удельная поверхность пор, $м^2/г$.

Таблица 2. Свойства образцов после спекания

Температура спекания, $^{\circ}C$	Усадка 5 %			$\tau = 60$ мин		
	τ , мин	ρ , $см^3/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$	усадка, %	ρ , $см^3/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$
1350	10	0,080	0,852	9,9	0,071	0,694
1250	35	0,086	0,631	7,0	0,079	0,581

Однако исследования спеченных образцов показали, что различие в распределении пор в отливках разной плотности после спекания незначительно. Для всех обожженных образцов характерна тенденция к сокращению доли макро- и микропор и увеличению доли мезопор. То есть распределение пор по размерам в обожженных образцах является почти одинаковым и не зависит от исходного распределения. По всей вероятности, такое поведение объясняется развитием диффузии и коалесценции пор в процессе спекания.

Увеличение длительности выдержки образцов при высокой температуре показало, что наблюдается изменение характера распределения пор (см. табл. 1). Первая стадия спекания сопровождается активным зарастанием групп пор, при этом скорость усадки образца достаточно велика. На последующих стадиях спекания процесс зарастания пор сопровождается образованием закрытых пор, их коалесценцией и сглаживанием рельефа поверхности пор. На завершающих стадиях спекания процесс образования закрытых пор становится доминирующим и сопровождается снижением открытой пористости. Исходя из этого, можно отметить, что для получения достаточно прочного и прочного изделия процесс спекания надо проводить не более 120 мин.

Изменение удельной поверхности пор по мере спекания S_t достаточно хорошо описывается уравнением [4] $S_t = S_0 \cdot \exp(-k\tau)$, где S_0 — удельная поверхность пор в сформованном образце; k — коэффициент, зависящий от природы спекаемого материала и времени спекания; τ — длительность спекания. Физиче-

ский смысл процесса изменения удельной поверхности пор в ходе спекания становится понятным, если принять: при $\tau = 0$ $S_t = S_0$, а при $\tau \rightarrow \infty$ $S_t \rightarrow 0$. При бесконечно большой длительности спекания развитие получает процесс коалесценции пор, и в итоге все поры сливаются в одну пору, располагающуюся в беспористой матрице и имеющую крайне небольшую поверхность.

Учитывая вышеприведенное уравнение, зная исходную удельную поверхность пор в сформованном образце, можно прогнозировать величину удельной поверхности пор S_t в момент времени τ процесса спекания. Таким образом, величина удельной поверхности пор зависит от режима спекания: температуры и длительности изотермической выдержки. Для проверки этого положения были проведены следующие эксперименты. Одну часть образцов состава $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ (Y) спекали на воздухе при 1250 и 1350 $^{\circ}C$ до величины усадки 5 % при разном времени спекания, а другую часть образцов — с постоянной выдержкой 60 мин. Затем образцы исследовали методом ртутной порометрии, результаты приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что при одинаковой усадке, равной 5 %, снижение температуры спекания приводит к уменьшению удельной поверхности пор. Это объясняется тем, что при пониженных температурах процесс поверхностной диффузии превалирует над объемной. Повышение температуры спекания при одинаковой длительности изотермической выдержки приводит к большей завершенности спекания и закономерному снижению объема и удельной поверхности пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При прочих равных условиях на изменение поверхности пор в ходе спекания влияют: исходная поверхность пор, температура спекания и длительность изотермической выдержки. Факторы, влияющие на уменьшение поверхности пор, можно расположить в следующем поряд-

ке: температура спекания и длительность изотермической выдержки спекания.

Зная исходную удельную поверхность пор в сформованном образце и температуру спекания, можно прогнозировать удельную поверхность пор S_t в момент времени t процесса спекания.

Библиографический список

1. **Комоликов, Ю. И.** Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев // Стекло и керамика. — 2002. — № 6. — С. 11–15.
2. **Плаченов, Т. Г.** Ртутная порометрия и ее применение для описания пористых структур. Адсорбция и пористость / Т. Г. Плаченов. — М.: Наука, 1986.

3. **Белов, С. В.** Пористые проницаемые тела / С. В. Белов. — М.: Металлургия, 1997. — 335 с.
4. **Ивенсен, В. А.** Кинетика уплотнения металлических порошков / В. А. Ивенсен. — М.: Наука, 1987. — 272 с. ■

Получено 24.04.15

© И. Д. Кащеев, Ю. И. Комоликов,
В. И. Пудов, 2015 г.

К. т. н. **В. А. Абызов** (✉), **Д. А. Речкалов**, **С. Н. Черногорлов**



ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»,
г. Челябинск, Россия

УДК 666.948.4

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЯЧЕИСТЫЕ ЖАРСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ*

Изложены результаты разработки глиноземистого вяжущего на основе шлаков алюминотермического производства. Вяжущие модифицированы добавками на основе эфиров поликарбоксилатов. Приведены свойства разработанных вяжущих и ячеистых жаростойких бетонов.

Ключевые слова: глиноземистое вяжущее, шлак алюминотермического производства, добавки на основе эфиров поликарбоксилатов, ячеистый бетон, жаростойкий бетон.

Основными видами вяжущих, применяющихся в отечественной и зарубежной практике жаростойких и огнеупорных бетонов, являются глиноземистые (ГЦ) и высокоглиноземистые цементы (ВГЦ) [1]. Стоимость их достаточно высока, так как технология энергоемка и требует дорогостоящего глиноземистого сырья. Перспективным недорогим высокоглиноземистым сырьем для таких вяжущих являются шлаки алюминотермического производства ферросплавов [2–4].

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



В. А. Абызов
E-mail: uralniist@mail.ru

В данной работе был использован высокоглиноземистый цемент из клинкера КВЦ-70 и КВЦ-75 по ТУ 14-00186482-048-03 Ключевского завода ферросплавов. Клинкер получают путем корректировки сырьевой смеси, а также переплавом шлаков алюминотермической выплавки металлического хрома и ферротитана (текущего выхода и отвальных); цементы на их основе отличаются медленным твердением [3–5]. Кроме того, для получения вяжущих и добавок были использованы плавленные продукты по ТУ 0798-069-00186482-2011 марок ППГ-50 (шлак феррохрома), ППГ-65, ППГ-65К (на основе шлака ферротитана), ППГ-70 и ППГ-75 (на основе шлака металлического хрома), состав которых приведен в табл. 1 [6].

С точки зрения получения вяжущих из шлака без дополнительного введения СаО (в процессе плавки или при последующем пере-