

ГУЗЕЕВ ВАСИЛИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ

**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2002

Работа выполнена на кафедре технологии тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов Томского политехнического университета

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

В. И. Верещагин

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Козик В. В.

кандидат технических наук, доцент

Федорчук Ю. М.

Ведущая организация Институт физики прочности материаловедения

СО РАН, г. Томск

Защита состоится _____ на заседании диссертационного
совета _____ в Томском политехническом университете по
адресу: 634004, г. Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь

Диссертационного совета, к.т.н.

Т. С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Расширение областей применения керамики ограничивается необходимостью проведения технологического обжига при температурах спекания выше 1200 °С. Спекание при высоких температурах приводит к росту энергозатрат, необходимости использования специального теплотехнического оборудования и значительно усложняет технологический процесс.

Исходя из современных проблем получения керамических покрытий и материалов, способных выдерживать экстремальные условия, а так же учитывая технико-экономические показатели – использование неорганических связующих фосфатной природы, является перспективным направлением при получении новых материалов.

Применение фосфатных связующих (ФС) позволяет получать керамические материалы по технологии, исключаящей высокотемпературную стадию, так как процесс упрочнения изделий, основанный на поликонденсационных превращениях, проходит при относительно низких температурах, от 20 °С и выше, а режимы эксплуатации данных композиций значительно превышают температуры их получения.

Область применения композиционных материалов на основе ФС определяется химической природой, составом наполнителей и видом связующего.

Керамические композиции и покрытия, образцы которых получены в рамках настоящего исследования, могут быть использованы в таких отраслях техники, как металлургия, огнеупорная промышленность, медицина, антикоррозионные материалы.

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета в рамках госбюджетной темы НИР №012001055918 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

Цель работы. Целью работы является разработка составов и технологии получения защитных керамических покрытий и композиций на основе фосфатных связующих.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование фазового состава и термодинамический анализ влияния температуры обработки на формирование кристаллических фаз получаемых материалов;
- Разработка концепции при выборе типа и количества связующего;
- Исследование процессов получения защитных гидроксиапатитовых покрытий и покрытий системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по металлу на основе фосфатных связующих;
- Исследование процесса получения керамических композиций системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе фосфатных связующих;
- Разработка научно-обоснованных рекомендаций по использованию получаемых материалов.

Научная новизна работы.

- Впервые получены гидроксиапатитовые покрытия по титановым сплавам на основе фосфатных связующих. Установлено, что соотношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ равное 7,54-50,8, в кальцийфосфатном связующем и температура обработки гидроксиапатитовых покрытий 450-650 °С приводят к формированию ультра-, мета-, пиро-, олигофосфатных поликонденсационных фаз. Получаемые покрытия обладают повышенной прочностью и биоактивными свойствами;
- Установлено влияние дисперсности исходного порошка гидроксиапатита на прочность сцепления покрытия с поверхностью металлического субстрата;
- Установлено, что при получении гидроксиапатитовых покрытий технического назначения на основе алюмофосфатных связующих количество вводимого связующего в пределах твёрдое/жидкое = 0,75 –

0,95 не оказывает существенного влияния на коэффициент термического расширения. Увеличение содержания связки в составе покрытия положительно влияет на технологию, упрощая процесс нанесения;

- Установлено, что добавка ультрадисперсного алмаза при получении гидроксиапатитовых покрытий приводит к повышению адгезионных характеристик в 1,5 – 2,07 раза, вследствие образования разветвлённых поликонденсационных структур в покрытии;

Практическое значение выполненных исследований.

1. Разработан способ получения биоактивных гидроксиапатитовых покрытий на основе фосфатных связующих, предложены составы и технология получения.
2. Разработан и внедрён в практику способ получения защитных покрытий по металлу на основе фосфатных связующих для электродов, работающих в условиях электрохимических процессов в агрессивных средах.
3. Получены керамические композиции в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, устойчивые в расплаве стекол.

Реализация результатов исследования.

Разработанный способ получения биоактивных гидроксиапатитовых покрытий (защищен патентом РФ №2158189) применяется в Томском центре ортопедии и материаловедения СО РАМН при выполнении медицинских исследований. Созданные покрытия для защиты металлических материалов, работающих в условиях электрохимических процессов при pH среды от 1 до 14, используются в Томском НИИ Интроскопии (выдан акт о внедрении). Композиции фосфатное/органическое связующее прошли промышленные испытания на заводе «Полипропилен» ОАО ТНХК (акт о внедрении). Сделаны рекомендации к применению фосфатных связующих для получения керамического материала в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ и использованию данного материала для футеровки стекловаренных печей.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментальных исследований по получению защитных покрытий на основе фосфатных связующих.
2. Закономерности влияния добавок на формирование кристаллических фаз и механические свойства получаемых покрытий
3. Результаты исследования по изготовлению керамических композиций системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, научно обоснованные рекомендации к практическому применению данных материалов.
4. Механизмы формирования кристаллических фаз в процессе термообработки, исследованные экспериментально и подтверждённые термодинамическими расчётами.

Аппробация работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на 5-ой международной научно-технической конференции « Новые материалы и технологии на рубеже веков». – Пенза – 2000; на 5-ом международном симпозиуме «Проблемы геологии и освоения недр» Томск 2001 г.; материалы опубликованы в 3-х сборниках материалов научно-технических конференций.

Публикации.

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приведён обзор литературы, посвящённый характеристике ФС и материалов, получаемых на их основе. Фосфатные связки представляют собой коллоидные растворы фосфорнокислых солей, названия которых

определяются катионами: алюмофосфатные, магнийфосфатные, алюмохромфосфатных и др.

Фосфатные связующие – это растворы, в которых в структурировании участвуют растворитель (вода), растворённые частицы (от мономеров до макромолекул) и некоторое количество дисперсной фазы, выделившейся из раствора в процессе конденсации части растворённого вещества.

При использовании ФС для получения клеев-цементов улучшаются физико-механические свойства клеевых соединений и, во многих случаях, упрощается технология их применения. Названия клеев-цементов, как правило, происходит от типа используемого связующего. Рассмотрены вопросы классификации и активности ФС и влияние катионов на активность связки. В настоящее время наиболее изученными являются алюмофосфатные связующие, известны материалы и покрытия, полученные на их основе.

Сделан анализ публикаций по применению ФС в качестве защитных покрытий, жаропрочных материалов, конструкционных и огнеупорных материалов.

Возможности практического использования неорганических связующих определяются их свойствами. В данной главе приведены литературные сведения по физико-механическим свойствам материалов и покрытий, получаемых на основе фосфатных связующих.

Приведены литературные данные в которых показана целесообразность изучения фосфатных связующих и материалов на их основе, сформулированы цели и задачи исследования

Во второй главе приведены свойства гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , свойства керамических материалов на их основе и технологические аспекты их получения. Для керамических материалов на основе вышеуказанных соединений необходима высокая температура спекания ($1200-1700^\circ\text{C}$), а в некоторых случаях применение специального оборудования для проведения процесса спекания.

Рассмотрено несколько способов получения гидроксилapatитовых покрытий без использования фосфатных связующих, такие как шликерный способ,

изостатическое прессование, электрофорез, плазменное напыление, рассмотрены преимущества и недостатки указанных способов. Основные недостатки вышеперечисленных способов это - несоответствие коэффициентов термического расширения (КТР) покрытие/подложка, возникновение окалина на подложке, разложение гидроксиапатита.

Приведены методики исследований структурных и физико-механических свойств изделий, использованных в работе для определения оптимальных составов, параметров термической и механической обработки.

Описан метод термодинамических расчётов в первом приближении, (метод Улиха) используемый в работе для анализа возможности образования кристаллических поликонденсационных фаз.

В данной главе приведён способ определения гранулометрических характеристик седиментационным способом по методу Авдеева, усовершенствованный нами. Этот метод относится к методам непрерывного взвешивания осадка и обладает существенным достоинством — малой трудоемкостью, достаточной точностью и позволяет применять ЭВМ для обработки информации. По результатам проведённых исследований установлено, что данная методика подходит для определения гранулометрических характеристик используемого в работе гидроксиапатита природного происхождения с размерами частиц 0,1-100 мкм и плотностью 2-4 г/см³.

Третья глава посвящена исследованию процессов получения защитных покрытий на основе фосфатных связующих. В табл. 1 приведены составы используемых в работе связующих.

Таблица 1

Состав используемых в работе фосфатных связующих

Тип связки	Массовая доля исходных компонентов связки				Отношение $P_2O_5/Al_2O_3(CaO)$	
	Al(OH) ₃	H ₃ PO ₄	CrO ₃	CaO	Массовое	Мольное
АФС-4 Алюмофосфатная	21	79	-	-	4,11/1	2,73/1
АФС-3 Алюмофосфатная	26,2	73,8	-	-	3,12/1	2,25/1
Алюмохром фосфатная АХФС	20,21	76,7 0	3,09	-	4,02/1	2,69/1
Кальцийфосфатная	-	96,1 5 - 99,0 1	-	0,99 - 3,85	7,54 - 42,6/1	2,78 - 15,69 /1

Один из разделов настоящей работы посвящён исследованию процесса получения гидроксиапатитовых (ГА) покрытий на основе фосфатных связующих технического и медицинского назначения.

Гидроксиапатитовый порошок, используемый для проведения исследования, получен путём обжига костной муки.

Для получения ГА покрытий технического назначения были использованы АФС-4 и АФС-3 табл. 1, а для покрытий медицинского назначения кальцийфосфатные связующие. Одним из наиболее распространённых браков при получении керамических покрытий являются трещины и сколы, возникающие в процессе спекания из-за несоответствия

коэффициентов термического расширения (КТР) подложка/покрытие. В большинстве случаев расхождение КТР подложка покрытие не должно превышать 7-10 %, превышение данной величины требует введения специальных регулирующих добавок. Коэффициенты термического расширения металлов в температурных интервалах 20-600 °С составляет $70-150 \cdot 10^{-7}$. На (рис. 1) представлены результаты исследований КТР составов наносимых покрытий в различных температурных интервалах.

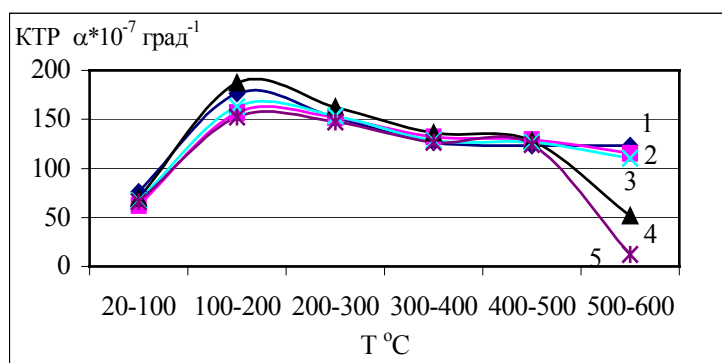


Рис.1. Зависимость коэффициента термического расширения образцов с различным соотношением компонентов ГА и алюмофосфатного связующего (ГА:Св) от температуры: 1- ГА:Св = 0,75; 2 – ГА:Св = 0,80; 3 – ГА:Св = 0,85; 4 – ГА:Св = 0,90 ; 5 – ГА:Св = 0,95.

Согласно полученным экспериментальным данным, изменение соотношения твёрдое/жидкое составов, наносимых на подложку, не оказывает значительного влияния на коэффициент термического расширения, однако применение составов с большим содержанием связующего упрощает процесс нанесения.

Наиболее предпочтительным температурным интервалом для получения всех рассматриваемых типов покрытий является 300-650 °С, так как более низкая температура спекания недостаточна для приобретения химической стойкости и удовлетворительных механических характеристик, а повышенная температура обработки может привести к формированию покрытий с низкими механическими характеристиками, вследствие структурных изменений в покрытии, увеличения разницы КТР подложка/покрытие и ряда других причин.

Результаты механических испытаний композиций ГА/АФС-4, полученных при температурах обработки 300 и 600 °С, представленные на (рис.2) показывают, что спекание при 600 °С приводит к общему снижению прочности на всём интервале исследования.

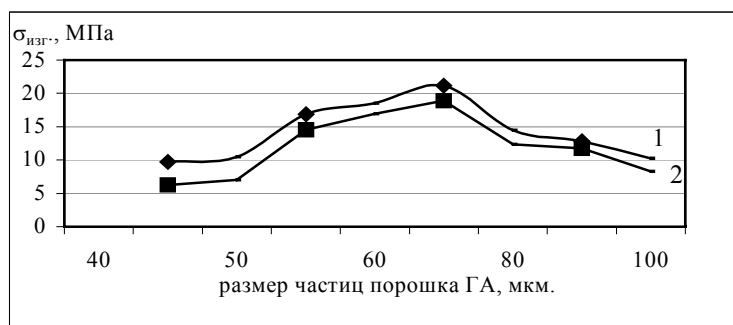


Рис. 2. Зависимость прочности образцов при изгибе от гранулометрического состава: 1-температура обработки 300 °С; 2- температура обработки 600 °С.

Снижение механических характеристик, образцов полученных при температуре спекания 600 °С, объясняется разрывом поликонденсационных связей в материале, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА), а так же литературными данными.

Дифференциально-термический анализ исследуемых систем представленный на рис. 3 показал, что процесс термообработки покрытий сопровождается экзо- и эндоэффектами, что может быть объяснено процессами дегидратации и поликонденсационными процессами.

Во всех исследуемых системах эндоэффекты 180-520 °С связаны с поликонденсационными процессами и процессами дегидратации, а экзотермические эффекты 530-600 °С связаны с полиморфными изменениями в кристаллической решётке.

Качественный РФА начальных и конечных продуктов для покрытий, полученных при разных температурах спекания, проводили с помощью автоматизированной базы данных, содержащей 65 тыс. стандартов JCPDS.

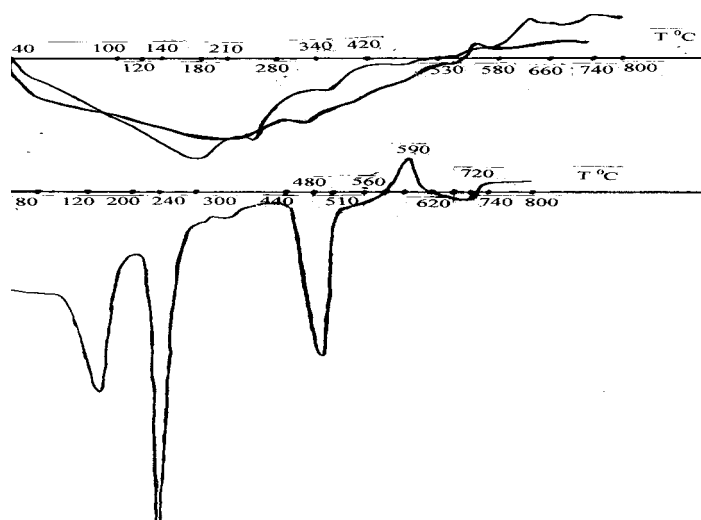


Рис. 3. Данные ДТА получаемых покрытий: 1 - ГА на основе алюмофосфатной связки; 2 - $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе алюмохромфосфатной связки; 3 - ГА на основе кальцийфосфатной связки.

Согласно полученным данным (рис. 4-7) очевидно, что образующиеся в результате взаимодействия исходного порошка ГА с ортофосфорной кислотой до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ конденсированные фосфаты имеют более разветвлённую структуру и содержат пиро-, ультра- и олигофосфатные кристаллических цепи. Обработка покрытий при температурах $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше приводит к структурным изменениям в составе покрытия, результатом которых являются фосфатные, пирофосфатные и метафосфатные кристаллические цепи.

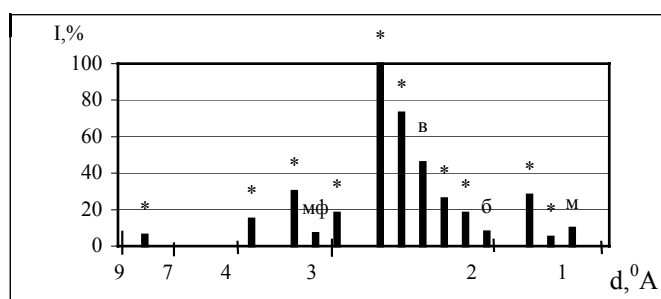


Рис. 4 Данные РФА исходного гидроксиапатитового порошка: *- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$; мф- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; в- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; б- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; м- CaHPO_4 .

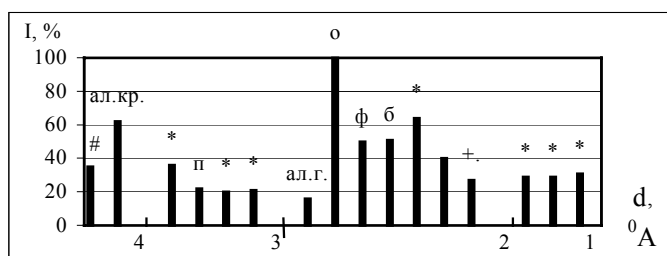


Рис. 5. Данные РФА гидроксиапатитового покрытия на основе АФС-3 (ГА:АФС-3 = 0,80 $T_{\text{обр.}} - 300^{\circ}\text{C}$): #- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; ал.кр- AlPO_4 кристаболит; *- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; п - $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$; ал.г - $\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; о - $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ф - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; б - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; + - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

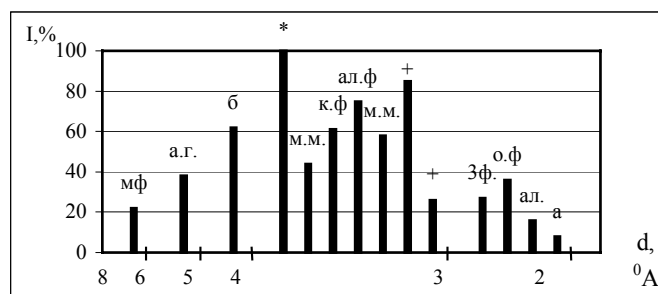


Рис. 6. Данные РФА гидроксиапатитового покрытия на основе АФС-3 (ГА:АФС-3 = 0,80 $T_{\text{обр.}} - 450^{\circ}\text{C}$): м.ф- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$; а.г- $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; м.м.- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; к.ф- $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; ал.ф- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; +- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 3ф- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; о.ф- $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$; ал- AlPO_4 кубический; а- $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

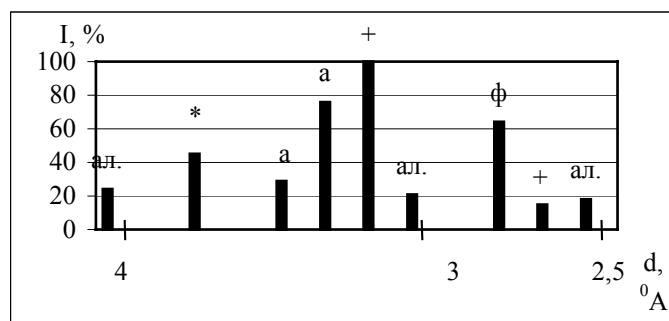


Рис. 7. Данные РФА гидроксиапатитового покрытия на основе АФС-3 (ГА:АФС-3 = 0,80 $T_{\text{обр.}} - 600^{\circ}\text{C}$): ал- AlPO_4 кубический; *- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; а- $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$; +- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; ф- CaP_2O_6 .

Исследование адгезионных характеристик получаемых покрытий показало, что прочность сцепления покрытия с подложкой зависит от вида и количества вводимого связующего, гранулометрического состава используемого порошка ГА, температуры обработки и обработки поверхности субстрата и составляет $\sigma_{\text{сдвига}} \approx 1-3$ МПа.

Для получения ГА покрытий медицинского применения использование алюмофосфатных связующих является недопустимым, так как ухудшаются биоактивные свойства материала. Исходя из этого, был исследован процесс получения ГА покрытий по металлу на основе кальцийфосфатных связующих.

Структурные изменения составов ГА покрытий на основе кальцийфосфатных связующих так же как и в случае с алюмофосфатными связующими идут по схеме: $\text{ГА} + \text{ФС} \xrightarrow{300^\circ \text{C}} \text{фосфаты, пирофосфаты}$
 $\xrightarrow{450^\circ \text{C}} \text{фосфаты, пирофосфаты, олигофосфаты, ультрафосфаты}$
 $\xrightarrow{650^\circ \text{C}} \text{фосфаты, пирофосфаты, метафосфаты}.$

Максимальная прочность при сдвиге получаемых покрытия была получена при использовании композиций АФС-3/порошок ГА с размером частиц менее 40 мкм и составляет 3,02 МПа. Фракция исходного порошка ГА из подситовой области была исследована седиментационным способом, в результате исследования определены $r_{\text{мин.}}=0,364$; $r_{\text{макс.}}=6,09$; $r_{\text{средневесовой.}}=2,89$.

Известно, что при получении керамических материалов, в некоторых случаях введение добавок (минерализаторов) необходимо с целью придания заданных свойств в готовом изделии. Установлено, что добавка незначительных количеств УДП алмаза (0,8 – 1% масс производства НПО Алтай г. Бийск с размером частиц 0,01 – 0,001 мкм) в состав покрытия приводит к повышению прочностных характеристик получаемых покрытий в 1,5-2 раза на всём исследуемом интервале, а максимальная прочность при сдвиге составляет 6,96 МПа. Специального изучения механизма влияния УДП алмаза на прочность не проводилось, однако исследование фазового состава покрытий показало, что у образцов покрытий с добавкой УДП алмаза, обработанных при 650 °С, были выявлены разветвлённые ультрафосфатные кристаллические фазы (в отличие от образцов без добавки УДП алмаза).

Можно так же предположить образование промежуточных, карбидных (карбофосфатных) фаз подложка/покрытие. На (рис. 8) представлены образцы металлических эндопротезов с нанесёнными на них ГА покрытиями.



Рис.8 Металлические эндопротезы с гидроксиапатитовыми покрытиями

Термодинамический анализ образования кристаллических полифосфатных фаз по методу Улиха в первом приближении показал, что образование кристаллических полифосфатных фаз в покрытиях (обнаруженных РФА) более предпочтительно при взаимодействии гидроксиапатита с ортофосфорной кислотой (рис. 9).

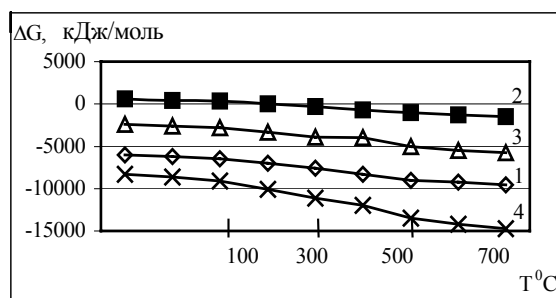


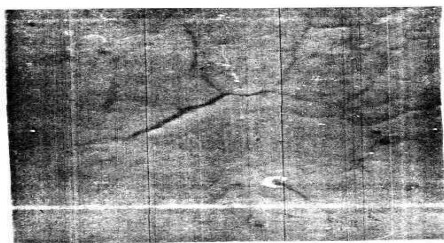
Рис. 9. Термодинамический анализ образования кристаллических фаз из гидроксиапатита: 1 - образование $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$; 2 – образование $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$; 3 – образование $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$; 4 – образование $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$.

Для получения покрытий по стали системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ исходный порошок подвергался 2-х часовому помолу в лабораторной шаровой мельнице основной целью которого являлось усреднение массы. Составляющие данного порошка охарактеризованы вначале описания 3-ей главы. Компоненты

исходного порошка были взяты в массовых соотношениях ZrO_2 (20%), Al_2O_3 (70%), SiO_2 (10%).

При получении защитных покрытий на основе фосфатных связующих по металлам существенное значение на свойства покрытия оказывает химическая активность фосфатного связующего. Так, покрытия, полученные с использованием алюмофосфатной связки, (рис.10) имеют трещины на поверхности и плохие адгезионные характеристики, а использование менее активной алюмохромфосфатной связки приводит к образованию плотного покрытия с удовлетворительной адгезией, (рис.11, 12).

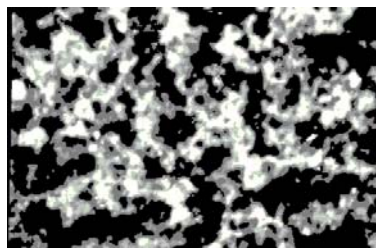
Поверхность покрытия имеет
мелкие и крупные трещины



1 мм

Рис.10 Микрофотография образца покрытия системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ с использованием алюмофосфатной связки. Температура обработки $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

фосфатная плёнка
агрегаты



100 мкм

Рис.11 Микрофотография образца покрытия системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ с использованием алюмохромфосфатной связки. Температура обработки $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

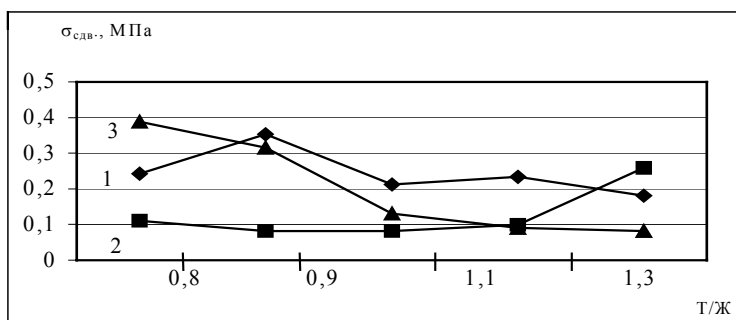


Рис. 12 Механическая прочность при сдвиге образцов покрытий системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ при использовании алюмохромфосфатной связки: 1- $t_{\text{спекания}} - 300\text{ }^{\circ}C$; 2 - $t_{\text{спекания}} - 400\text{ }^{\circ}C$; 3 - $t_{\text{спекания}} - 600\text{ }^{\circ}C$

Определение влияния количества фосфатных группировок (рис.12) на адгезионные характеристики покрытий системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ показало, что изменение данного параметра оказывает влияние на прочность, однако общей закономерности для всех типов покрытий выявлено не было.

Так же как и в случае с ГА покрытиями, процесс получения покрытий системы $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ на основе фосфатных связующих сопровождается поликонденсационными процессами. Поликонденсационные процессы при формировании покрытий на основе АХФС носят подобный характер с ГА покрытиями на основе алюмофосфатных связующих. Так РФА покрытий полученных при температуре спекания $<600\text{ }^{\circ}C$ показал наличие трифосфатных и пирофосфатных кристаллических фаз $Cr_5(P_3O_{10})_3$, ZrP_2O_9 , а спекание при температурах $660\text{ }^{\circ}C$ и выше приводит к образованию метафосфатных кристаллических фаз $Cr_2P_6O_{18}$, $Cr_4(P_4O_{12})_3$. Возможность образования поликонденсационных кристаллических фаз, обнаруженных в результате рентгенофазового анализа, подтверждается данными термодинамического анализа.

В результате исследований разработаны технологические аспекты получения защитных гидроксиапатитовых и покрытий системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ на основе фосфатных связующих.

Установлено, что образование ультрафосфатных кристаллических фаз возможно в процессе формирования гидроксиапатитовых покрытий на основе кальцийфосфатных связующих, что подтверждается дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализом и термодинамическими расчётами.

Введение в состав гидроксиапатитового покрытия УДП алмаза улучшает механические характеристики материала и способствует формированию более разветвлённой структуры покрытия.

Четвертая глава посвящена получению керамических композиций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - 70\%$, $\text{ZrO}_2(10\%\text{Y}_2\text{O}_3) - 20\%$ $\text{SiO}_2 - 10\%$ на основе фосфатных связующих (для проведения исследования был использован тот же порошок, что и для получения огнезащитных покрытий).

В качестве фосфатного связующего была использована 60%-ная фосфорная кислота, которая вводилась в состав покрытия в соотношениях 15-20% по массе. Образцы изготавливали методом полусухого прессования при давлениях 50-150 МПа и спекали при температурах 700, 1200 °С.

Структуру исходных и получаемых материалов исследовали методом РФА. В результате проведённых исследований установлено, что исходные оксиды алюминия, кремния и циркония в результате взаимодействия с фосфорной кислотой образуют фосфатные кристаллические фазы (рис. 13-15).

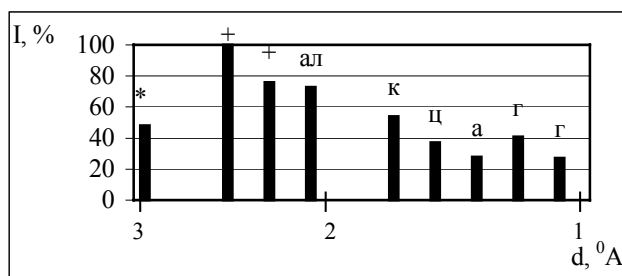


Рис.13. Данные РФА исходного порошка $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: +- SiO_2 тридимит; ц- ZrO_2 тетрагональный; а- $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$; г- Al_2O_3 гексагональный; т- Al_2O_3 тетрагональный; ар- Al_2O_3 ромб. корунд.

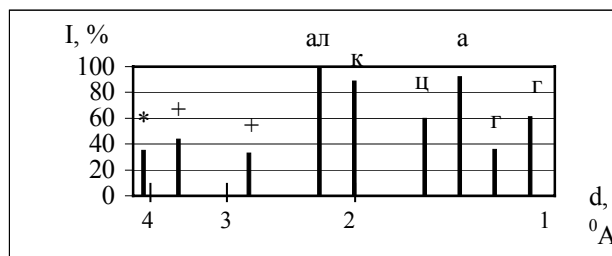


Рис.14 Данные РФА образца полученного, при температуре спекания 700 °С с содержанием P_2O_5 – 8,46 % по массе: *- $Zr_{2,25}(PO_4)_3$; + - SiO_2 тридимит; ал.- $AlPO_4$ гексагональный; к- SiP_2O_7 кубический; ц- ZrO_2 тетрагональный; а- $Al(PO_3)_3$; г- Al_2O_3 гексагональный.

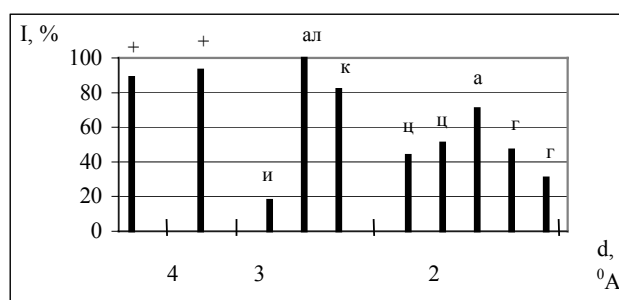
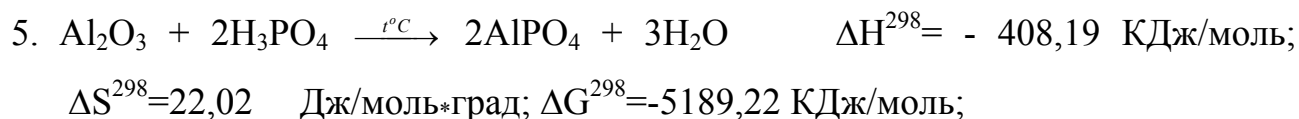


Рис.15 Данные РФА образца, полученного при температуре спекания 1200 °С с содержанием P_2O_5 – 8,46 % по массе: *- $Zr_{2,25}(PO_4)_3$; + - SiO_2 тридимит; ал.- $AlPO_4$ гексагональный; к- SiP_2O_7 кубический; ц- ZrO_2 тетрагональный; а- $Al(PO_3)_3$; г- Al_2O_3 гексагональный; и- Y_2SiO_5 моноклинный.

В рассматриваемой системе возможно протекание следующих реакций:

- $$3SiO_2 + 4H_3PO_4 \xrightarrow{t^{\circ}C} Si_3(PO_4)_4 + 6H_2O \quad \Delta H^{298}=2058,31 \text{ КДж/моль}; \Delta S^{298}= -304,43 \text{ Дж/моль*град}; \Delta G^{298}=2598,90 \text{ КДж/моль};$$
- $$Y_2O_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} Y_2SiO_5 \quad \Delta H^{298}=-175,15 \text{ КДж/моль}; \Delta S^{298}= 97 \text{ Дж/моль*град}; \Delta G^{298} = \text{КДж/моль}; \Delta G^{298}=-146,24 \text{ КДж/моль};$$
- $$Al_2O_3 + 6HPO_3 \xrightarrow{t^{\circ}C} 2Al(PO_3)_3 + 3H_2O \quad \Delta H^{298}=-408,19 \text{ КДж/моль}; \Delta S^{298}=-131,32 \text{ Дж/моль*град}; \Delta G^{298}=-369,15 \text{ КДж/моль};$$
- $$SiO_2 + H_4P_2O_7 \xrightarrow{t^{\circ}C} SiP_2O_7 + 2H_2O \quad \Delta H^{298}=-2203,54 \text{ КДж/моль}; \Delta S^{298}=-22,02 \text{ Дж/моль*град}; \Delta G^{298}= -2210 \text{ КДж/моль};$$



Термодинамический анализ вышеуказанных процессов показал, что образование фазы $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ по реакции 1 маловероятно, однако образование данной фазы может идти за счёт избыточной энергии параллельных реакций, что подтверждается данными РФА.

Для получаемых керамических композиций была исследована механическая прочность (рис.16), по результатам исследования установлено, что максимальная прочность при сжатии составила 158 МПа у образцов полученных при температуре спекания 1200°C .

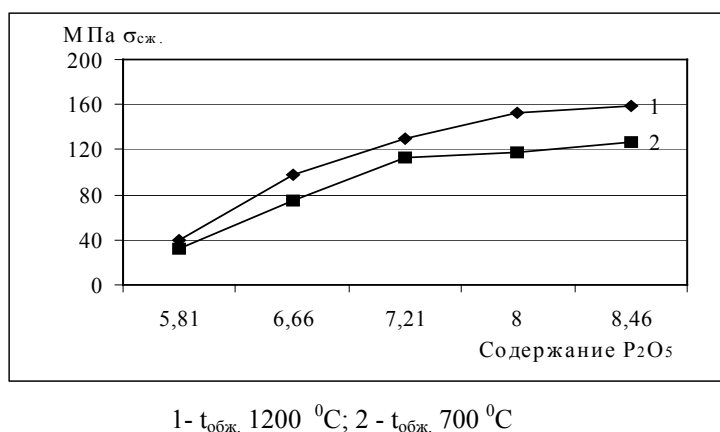


Рис. 16. Испытания прочности при сжатии образцов с различным содержанием фосфатного связующего

Из рисунка следует, что использование составов с большим содержанием связки при получении керамических композиций системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ приводит к улучшению механических характеристик. Исследование давления прессования на прочность получаемых изделий в пределах 50-150 МПа при содержании связующего 10-25 %масс. показало, что давление прессования и прочность прямопропорциональны, перепрессовочных явлений в исследуемом интервале не наблюдалось.

Таким образом, по результатам проведённых исследований установлено, что использование ортофосфорной кислоты в качестве связующего позволяет получать керамические композиции в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с максимальной прочностью при сжатии до 158 МПа. Исследование устойчивости в расплаве

стекла получаемых керамических композиций системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ позволяет сделать вывод о возможности их использования в качестве торкет масс для текущего ремонта стекловаренных печей.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Формирование химической стойкости и механической прочности получаемых гидроксиапатитовых покрытий на основе кальцийфосфатных связующих, в процессе термической обработки, определяется поликонденсационными процессами: образование кристаллических пирофосфатов и фосфатов кальция до 300°C ; образование кристаллических олиго- и ультрафосфатов кальция от 300 до 650°C ; образование кристаллических метафосфатов кальция и разрыв поликонденсационных связей выше 650°C .
2. Для достижения максимальной прочности при сдвиге и формирования биоактивных гидроксиапатитовых покрытий оптимальным является использование кальцийфосфатных связующих с соотношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO} = 7,54\text{--}42,6$. Максимальная прочность при сдвиге составляет $\sigma_{\text{сдв.}} = 3,55$ МПа при соотношении $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO} = 10,08$.
3. Для получения гидроксиапатитовых покрытий по металлу на основе алюмофосфатных связующих оптимальным является использование связки с массовым соотношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,12$.
4. Адгезионная прочность сдвига гидроксиапатитовых покрытий на основе алюмофосфатных связующих возрастает с уменьшением размера частиц исходного порошка и имеет максимальное значение $\sigma_{\text{сдв.}} = 3,02$ МПа при использовании фракции менее 40 мкм на подложке с гладкой поверхностью.
5. Введение ультрадисперсного порошка алмаза при получении покрытий из гидроксиапатита на подложке из титанового сплава приводит к увеличению адгезии покрытия в $1,5\text{--}2,07$ раза. Прочность при сдвиге возрастает до значения $\sigma_{\text{сдв.}} = 6,96$ МПа, в связи с образованием кристаллических полифосфатов с разветвлённой структурой.
6. Для формирования качественных защитных покрытий на основе фосфатных

связующих температура обработки не должна превышать 650°C и опускаться ниже 300°C , так как спекание при низкой температуре не позволяет приобретать покрытие водо- и коррозионную стойкость, а повышенная температура приводит к снижению прочностных характеристик вследствие разрыва поликонденсационных связей в материале.

7. Для получения футеровочных композиций в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на основе фосфатных связующих в качестве связки необходимо использовать ортофосфорную кислоту. Определена область оптимальных соотношений твёрдое/жидкое и давления прессования для получения композиций сравнительно высокой прочности.
8. Применение исследуемых в работе композиций на основе фосфатных связующих в качестве защитных покрытий и футеровочных материалов подтверждается справками об использовании, актом о внедрении и патентом РФ.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. В. В. Гузеев, В. И. Верещагин, Вас. В. Гузеев, Л. Р. Иванова, А. В. Карлов Способ нанесения гидроксиапатитовых покрытий Патент РФ №2158189, 2000 г.
2. В. И. Верещагин, Вас. В. Гузеев, Вит. В. Гузеев Покрытия на основе фосфатных связующих // Стекло и керамика. – 2000. - №6.- С.17-19
3. В. И. Верещагин, Вас. В. Гузеев, Т. Н. Гузеева Исследование процесса получения футеровочных материалов на основе фосфатных связующих // международный симпозиум «Проблемы геологии и освоения недр» Томск – 2000. – С.47
4. Вас. В. Гузеев, В. И. Верещагин Фосфатный поливинилацетатный материал. // Материалы докладов пятой всероссийской научно – технической конференции «Энергетика: экология, надёжность, безопасность» г. Томск. – 2000 С. 183.

5. В. В. Гузеев, Т. Н. Гузеева Защитные покрытия на основе фосфатных связующих. // Сборник материалов пятой международной научно-технической конференции « Новые материалы и технологии на рубеже веков». - Пенза. - 2000. – С.47.
6. В. В. Гузеев, Т. Н. Гузеева Исследование процесса нанесения защитных покрытий на основе фтороцирконата кальция. // Сборник материалов пятой международной научно-технической конференции « Новые материалы и технологии на рубеже веков». – Пенза – 2000. –С.63.
7. В. В. Гузеев, Т. Н. Гузеева Получение огнеупорного материала в системе $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ // Сборник материалов пятой международной научно-технической конференции « Новые материалы и технологии на рубеже веков». - Пенза – 2000. – С.59.
8. В. В. Гузеев, В. И. Верещагин, Т. Н. Гузеева исследование процесса получения футеровочных материалов на основе фосфатных связующих. // Вестник ТГУ. - № 270. - 2000 -С. 36-37.