

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Сагун А.И.

Научный руководитель доцент Дитц А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Керамический кирпич нашел широкое применение в строительной отрасли. Одним из самых распространенных способов придания формы кирпича глиняной массе является метод пластического формования. В этом методе глиняная масса подается в вакуум пресс, из которого выходит сформованный полуфабрикат. Желаемую форму кирпичу придает мундштук пресса, выполненный обычно из металла. Для увеличения срока службы мундштука, на него надевается керамическая фильера. Обычно фильеры изготавливают из корунда ввиду его высокой прочности и износостойкости, а также из-за стабильности свойств исходного сырья. Однако корундовые фильеры обладают большой шероховатостью поверхности, вследствие чего стенки глиняного бруса, выходящего из пресса, также становятся шероховатыми. И если для рядового кирпича это не имеет значения, то использование таких фильер для изготовления лицевого кирпича не представляется возможным. Шероховатость поверхности фильеры обусловлена относительно грубозернистой структурой керамики, а также неравномерным распределением стеклофазы по объему изделия. Кроме того, для производства корундовой керамики необходимы высокие температуры, что делает процесс производства фильер более затратным. Для решения обозначенных проблем было предложено использовать природное сырье в системе $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Выбор системы обусловлен наличием в ней относительно легкоплавких эвтектик, позволяющих снизить температуру спекания корундовой керамики. Исследование трехкомпонентных систем такого состава позволило определить ряд эвтектических составов с температурой плавления от 1300 до 1400 °С. В качестве исходных материалов для получения такой керамики использовалось распространенное природное сырье такое как диопсид, тальк, каолин и кальцит. В дополнение к этому из работ [2, 4] известно, что незначительное количество комплексной добавки $Cu_2O - TiO_2$ позволяет обеспечить спекание корунда уже при 1300 °С. Поэтому было решено исследовать влияние такой добавки на температуру спекания и механические свойства керамики, при ее введении в исходную шихту совместно со стеклообразующими компонентами. Таким образом, актуальность данного исследования заключается в поиске пути решения важной технической задачи – получения механически прочного корундового материала с пониженной температурой спекания.

Цель работы. Разработка составов износостойкой корундовой керамики с использованием природного сырья и определение физических свойств полученных материалов.

Методика проведения работы. В качестве сырьевых материалов были использованы: технический глинозем, каолин Журавлиный Лог, диопсид слюдянский, тальк онотский, мел технический МТД-2 по ТУ 5743-008-05120542-96, оксид меди (I) марки «ч», диоксид титана марки «ч».

Материалы измельчались в шаровых мельницах корундовыми мелющими телами с последующим смешением компонентов в планетарной мельнице. Составы шихт (таблица 1) были составлены приняв содержание оксида алюминия во всех составах 94 % мас.. Состав стеклообразующей добавки рассчитывался на основании анализа равновесных диаграмм состояния $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [1]. В первой системе была выбрана точка с температурой плавления 1318 °С, а во второй с температурой плавления 1365 °С. Полученные смеси брикетировались и обжигались при температуре 1400 °С в электрической печи с хромитлантановыми нагревателями. Обожженные брикеты сначала дробились в щековой дробилке, а затем измельчались в планетарной мельнице до $S_{уд} = 10000 \text{ см}^2 / \text{г}$. Величина удельной поверхности определялась на приборе ПСХ-2.

Таблица 1

Компонентный состав исходных смесей

| Шихта | Содержание сырьевых материалов, % мас. | | | | | | |
|-------|--|--------|------|-------|---------|---------|---------|
| | Глинозем | Каолин | Мел | Тальк | Диопсид | Cu_2O | TiO_2 |
| Ca-9 | 88,65 | 5,80 | 5,55 | - | - | - | - |
| Ca-9M | 89,08 | 5,33 | 5,10 | - | - | 0,24 | 0,24 |
| Mg-3 | 93,73 | 0,64 | - | 5,96 | - | - | - |
| Mg-3M | 93,45 | 0,59 | - | 5,47 | - | 0,25 | 0,25 |
| D | 94,00 | - | - | - | 6,00 | - | - |
| DM | 94,00 | - | - | - | 5,50 | 0,25 | 0,25 |

Формование образцов производилось методом полусухого формования с использованием в качестве связки 10 % поливинилового спирта. Окончательный обжиг производился в электрической печи с хромитлантановыми нагревателями. Кажущаяся плотность и водопоглощение образцов были определены методом гидростатического взвешивания. Прочностные характеристики керамики определялись с использованием испытательного гидравлического пресса. Исследование микроструктуры проводилось на электронном микроскопе JEOL JSM 6000.

Результаты. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 2. При указанных температурах спекания образцы обладают максимальной плотностью и минимальным водопоглощением. Исходя из

экспериментальных данных прослеживается увеличение плотности при введении комплексной добавки $\text{Cu}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ в состав керамики. Такое действие добавки можно объяснить тем, что она интенсифицирует процесс спекания на начальных стадиях путем образования вакансий в кристаллической решетке корунда [3], тем самым способствуя большему уплотнению керамики.

Температура спекания составов различна. При 1500 °С спекаются составы Са-9, Са-9М и D. Повышенная температура спекания состава Mg-3 объясняется тем, что температура плавления эвтектической добавки этого состава больше, чем у Са-9 на 47 °С. Комплексная добавка оказывает положительное действие на температуру спекания состава Mg-3, что можно связать с более интенсивным уплотнением керамики на начальных стадиях спекания. Чистый диоксид плавится при температуре 1390 °С. В более ранних работах было сделано наблюдение, что диоксид особенно интенсивно взаимодействует с корундом. Поэтому можно предположить, что в псевдобинарной системе диоксид – корунд существует эвтектика. В результате чего в системе образуется жидкая фаза приблизительно при 1300 °С. В случае состава DM комплексная добавка повышает плотность керамики, однако вместе с этим повышается и температура термической обработки, необходимая для достижения этой плотности.

Таблица 2

Физические свойства спеченной керамики

| Состав | Свойства спеченной керамики | | | |
|--------|---------------------------------------|------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | $T_{\text{спекания}}, ^\circ\text{C}$ | B, % | $\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$ | $\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$ |
| Са-9 | 1500 | 0,01 | 3,703 | 300 |
| Са-9М | 1500 | 0,02 | 3,740 | 264 |
| Mg-3 | 1600 | 0,02 | 3,666 | 227 |
| Mg-3М | 1550 | 0,03 | 3,689 | 256 |
| D | 1500 | 0,02 | 3,713 | 270 |
| DM | 1580 | 0,06 | 3,747 | 298 |

Предел прочности при изгибе не имеет однозначной зависимости от введения комбинированной добавки. Прочность составов Mg-3 и D повышается при добавлении минерализатора, а состав Са-9 показывает обратный эффект. Для обоснования полученных результатов прочностных свойств керамики было проведено исследование микроструктуры образцов. Распределение зерен по размерам представлено в таблице 3. Однако полученные результаты не позволяют сделать вывод о влиянии добавки на микроструктуру образцов. Можно выдвинуть предположение, что определяющее влияние на прочность керамики оказывают свойства стеклофазы.

Таблица 3

Количество зерен определенного диаметра в процентах

| Состав | Диапазон распределения зерен по диаметрам, мкм | | | | |
|--------|--|-------|-------|-------|-----|
| | 0 – 1 | 1 – 2 | 2 – 3 | 3 – 4 | > 4 |
| Са-9 | 1 | 61 | 26 | 8 | 4 |
| Са-9М | 7 | 64 | 26 | 2 | 1 |
| Mg-3 | 21 | 53 | 22 | 4 | 1 |
| Mg-3М | 14 | 57 | 19 | 6 | 4 |
| D | 19 | 63 | 15 | 2 | 1 |
| DM | 9 | 52 | 30 | 6 | 3 |

Литература

1. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник: в 4 т. – Ленинград: Наука, 1972. – 448 с.
2. Cutler I.B., Bradshaw C., Christensen C.J., Hyatt E.P. Sintering of Alumina at Temperatures of 1400 °C. and Below // Journal of the American Ceramic Society. – 1957. – V. 40. – P. 134 – 139.
3. Jones J.T., Maitra P.K., Cutler I.B. Role of Structural Defects in the Sintering of Alumina and Magnesia // Journal of the American Ceramic Society. – 1958. – V. 41. – P. 353 – 357.
4. Sathiyakumar M., Gnanam F.D., Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – V. 133. – P. 282 – 286.