

Особенности механических свойств керамического композиционного материала на основе механоактивированного минерального кремнийсодержащего сырья и синтезированного наноразмерного Al_2O_3

В. В. Сирота, И. А. Беленко

Изучено формирование керамики на основе механоактивированного минерального кремнийсодержащего сырья системы $(1 - x)SiO_2 - (x)Al_2O_3$, с $x = 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,3$, компактированных методом холодного изостатического прессования. Определено влияние концентрации синтезированного наноразмерного Al_2O_3 в исходной шихте на структуру, фазовый состав и механические свойства полученных керамик. Показано, что использование наноразмерного порошка Al_2O_3 позволяет получить керамические материалы с высокими механическими характеристиками, по сравнению с производственными материалами аналогичного химического состава.

Ключевые слова: керамика, минеральное сырье, холодное изостатическое прессование, наноразмерные порошки.

Analysed structure of ceramics composite material based on silicon mechanoactivated mineral system $(1 - x) SiO_2 - (x) Al_2O_3$, with $x = 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.3 , compacted by cold isostatic pressing. It is shown the effect of the concentration of the synthesized nano-sized Al_2O_3 in the starting material for the structure, phase composition and mechanical properties of the ceramics. Shown that the use of nano-sized Al_2O_3 powder make it possible produce ceramic materials with high mechanical characteristics, compared with production materials similar in chemical composition.

Keywords: ceramics, minerals, cold isostatic pressing, nanosized powders.

Введение

Развитие существующих и появление новых высокотемпературных технологий требует решения задач по улучшения служебных характеристик керамических материалов, которые неразрывно связаны с вопросами уменьшения себестоимости продукции, соблюдением экологических стандартов, возможностью утилизации отходов производства. В целях комплексного и максимально полного использования минерально-сырьевой базы представляет интерес производство керамических материалов из промышленных отходов предприятий металлургической и горной промышленности [1 – 3]. В связи с этим, использование нанодисперсных прекурсоров при получении керамических материалов с контроли-

руемым составом и морфологией представляется весьма актуальным [4, 5]. Увеличение относительной доли атомов или молекул, находящихся у поверхности частиц, приводит к росту вклада поверхностной энергии практически во все физико-химические процессы, протекающие в нанодисперсных системах и существенному изменению свойств привычных веществ. В свою очередь, увеличение относительной межфазной поверхности в массивных компактированных керамических материалах приводит к существенному улучшению механических свойств, поскольку характерные размеры дефектов, зарождающихся при разрушении изделия, становятся меньше размеров структурных элементов материала.

Цель настоящей работы — изучение отдельных механических свойств силикатной керамики на осно-

ве минерального сырья, системы $(1-x)\text{SiO}_2-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,3$ и сопоставление их с данными по микроструктуре.

Материалы и методика эксперимента

Основой полученной керамики, является природный кварцевый песок, залежи которого обнаружены в Белгородской области при вскрытии месторождений железной руды. Основная масса песка в исходном состоянии представлена фракцией $0,1 - 0,315$ мм ($80 - 85\%$), пылевидные и глинистые частицы отсутствуют. По результатам рентгенофазового анализа установлен состав кварцевого песка, масс. %: $1,68 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $97,28 \text{ SiO}_2$, $0,41 \text{ CaO}$, $0,62 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Следует заметить, что содержание SiO_2 составляет более 96% , что превышает значения, определенные ГОСТ 7031-75 и ТУ 39-0147001, регламентирующие требования к качеству кварцевого песка для изготовления тонкой керамики и огнеупоров.

Порошок SiO_2 был получен помолом природного песка в течение 2 ч в вибрационной мельнице со скоростью 700 об./мин. Гранулометрический анализ частиц порошка кварцевого песка после помола исследовали с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec.

В качестве добавки был использован наноразмерный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), с различной долей концентрации: 5, 10, 20 и 30 масс.%. Исследуемые составы $(1-x)\text{SiO}_2-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,3$ были приготовлены по стандартной керамической технологии.

Наноразмерный порошок Al_2O_3 был получен гидротермальным способом. При синтезе наноразмерного порошка на основе оксида алюминия в качестве растворителя был использован водный раствор нитрата алюминия и мочевины. В реакторе при температуре 400°C и давлении 30 атм. происходит быстрое образование оксида алюминия. Полученный оксид сушили в сушильном шкафу при температуре 200°C в течение 2 ч. Полученный порошок отжигали при температуре 900°C в течении 1 ч.

Механоактивацию и перемешивание порошков проводили в вибрационной мельнице в течение 60 мин со скоростью 700 об./мин.

Формование исследованных порошковых материалов после механоактивации и перемешивания осуществляли методом холодного изостатического прессования (ХИП) [6] при давлении 300 МПа с использованием пресса EPSI CIP 400-200*1000Y. Данный метод обеспечивает получение механически прочных заготовок с высокой плотностью (до 75% от теоретической плотности для керамики и до 100% для

металлов) и отсутствием в них механических напряжений.

Спекание компактированных материалов проводили в воздушной атмосфере при температуре спекания 1350°C и выдержке 2, 4, 6, и 8 ч.

При проведении исследования синтезируемых материалов было использовано следующее аналитическое и испытательное оборудование: для изучения структуры и фазового состава твердых растворов — рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV ($\text{Cu } K_\alpha$, Ni-фильтр) в диапазоне углов $15 \leq 2\theta \leq 100$ град., шаг $0,02$ град., скорость счетчика 2 град./мин.; для анализа микроструктуры образцов полученных керамик — растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D; для определения предела прочности — испытательная машина Instron 300LX, испытания проводили в соответствии с ГОСТ 473.6-81; для исследования микротвердости при нагрузке 500 г — метод индентирования по Виккерсу; плотности образцов — на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340.

Температурную зависимость модуля упругости синтезируемой керамики исследовали на приборе динамического механического анализа DMA 242 C. Измерения модуля упругости проводили на образцах размером $20 \times 10 \times 4$ мм в режиме одноплечевого изгиба в диапазоне температур от комнатной до 600°C для трех фиксированных частот (1, 2 и 5 Гц).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование распределения по размерам частиц порошка кварцевого песка после помола показали, что гранулометрический состав частиц порошка кварцевого песка характеризуется наличием трех основных фракций, соответствующих диапазонам $1 - 4$ мкм ($\sim 50\%$), $8 - 12$ мкм ($\sim 35\%$) и $20 - 30$ мкм ($\sim 15\%$) (рис. 1).

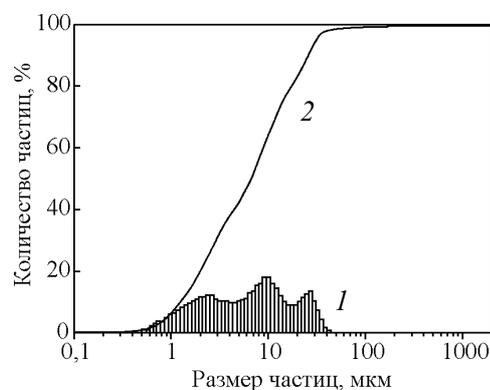


Рис. 1. 1 — распределение по размерам частиц порошка кварцевого песка после помола, 2 — интегральная кривая распределения частиц по размерам.

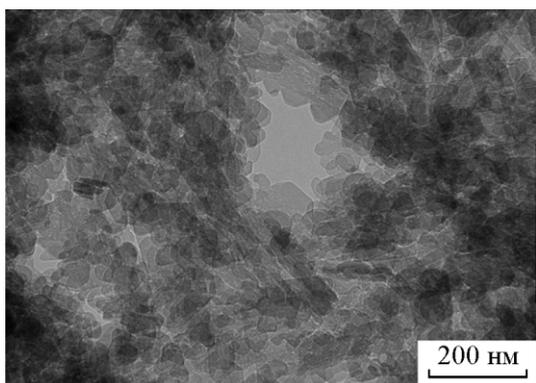


Рис. 2. ПЭМ частиц наноразмерного порошка Al_2O_3 .

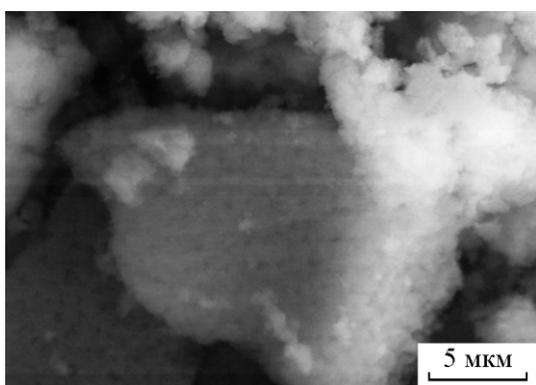


Рис. 3. РЭМ агломератов наноразмерного порошка Al_2O_3 .

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что полученный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наноразмерный, состоит из частиц, имеющих форму близкую к сферической, со средним размером 10–50 нм (рис. 2), однако, его частицы образуют слабосвязанные агломераты (рис. 3).

Важной стадией при подготовке шихты для последующего компактирования и спекания керамического изделия является равномерное распределение наноразмерной добавки по всему объему, поэтому для деагломерации и равномерного распределения порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в объеме шихты проводили механоактивацию и помол порошков в вибрационной мельнице.

По данным рентгенофазового анализа образцы состава $(1-x)\text{SiO}_2 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,3$ после спекания при температуре 1350°C содержат четыре фазы:

- кристобалит (пространственная группа 92, P41212, №10716242 (ICDD PDF-2);
- корунд (пространственная группа 167, R-3c, hexagonal, №10713629 (ICDD PDF-2);
- кварц SiO_2 (пространственная группа 154, P3221, №10850796 (ICDD PDF-2);

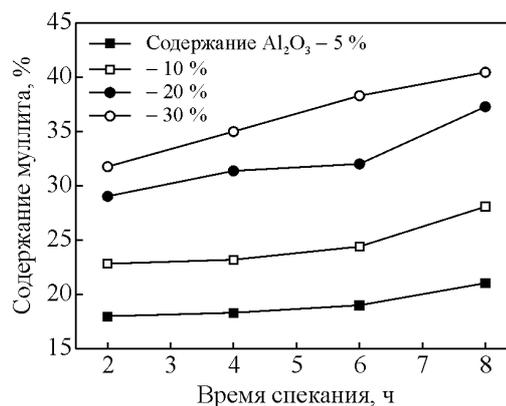


Рис. 4. Концентрация муллита в образцах состава $(1-x)\text{SiO}_2 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3$.

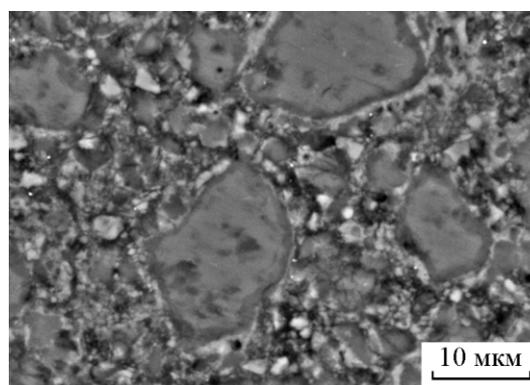


Рис. 5. РЭМ структуры образца с содержанием Al_2O_3 в исходной шихте 30%. Время спекания – 6 ч.

— муллит $\text{Al}_2(\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5})\text{O}_{9,75}$ (пространственная группа 55: Pbam, 10892645, (ICDD PDF-2).

Методом RIR (method of reference intensity ratio, метод корундовых чисел) количественно оценена концентрация муллита в образцах (рис. 4).

Особенностью структуры полученных керамик после спекания с различным временем выдержки является распределение субмикронной и наноразмерной фракций на границах более крупных кристаллитов от 1 до 20 мкм. Анализ спектра характеристического рентгеновского излучения при определении элементного состава каждой фазы на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D позволил идентифицировать каждый структурный элемент полученных керамик. Из рис. 5 видно, что крупные структурные элементы кристобалита и кварца изолированы друг от друга прослойкой из субмикроструктурного муллита с вкраплениями наноразмерного Al_2O_3 . Именно субмикро- и наноструктурная часть матрицы охватывает более крупные частицы и в значительной мере участвует в управлении свойствами на участках контакта частиц между собой и более крупными элементами.

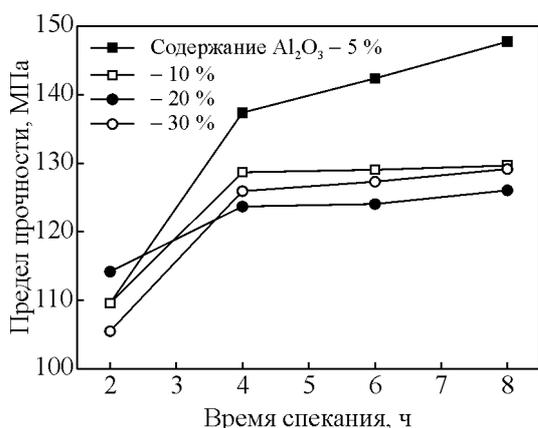


Рис. 6. Предел прочности при сжатии керамических материалов состава $(1-x)\text{SiO}_2 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3$.

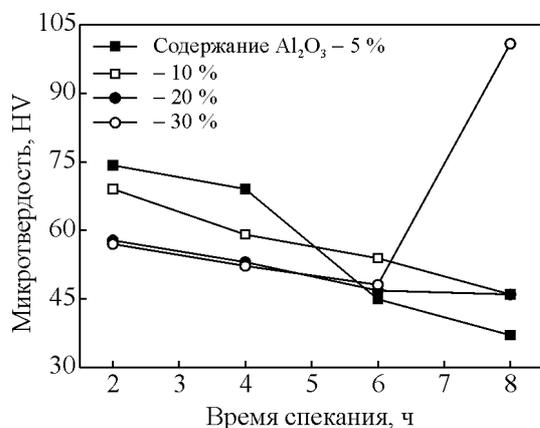


Рис. 7. Микротвердости образцов керамики состава $(1-x)\text{SiO}_2 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3$.

Результаты измерения предела прочности полученных керамических материалов при сжатии представлены на рис. 6.

Анализ результатов механических испытаний показывает, что с увеличением времени спекания для всех исследуемых образцов сохраняется общая тенденция увеличения предела прочности. Однако рост процентного содержания наноразмерного Al_2O_3 в исходной шихте приводит к потере прочности спеченного образца за счет увеличения содержания муллита. Тем не менее, полученные керамические материалы имеют предел прочности в 1,5 – 2 раза выше, по сравнению с современными керамическими огнеупорными конструкционными материалами аналогичного химического состава, производимыми на предприятиях России и СНГ.

Микротвердость образцов представлена на рис. 7. Для всех экспериментальных образцов с увеличением процентного содержания Al_2O_3 и времени спекания наблюдается уменьшение микротвер-

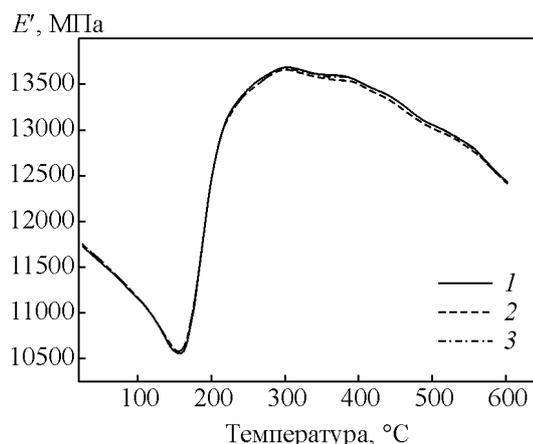


Рис. 8. Температурные зависимости модуля упругости образца с содержанием Al_2O_3 в исходной шихте – 30% для частот, Гц: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 5.

дости. Подобное поведение можно объяснить увеличением в данных образцах фазы муллита, который не обладает высокой твердостью. Исключением является образец с содержанием Al_2O_3 в исходной шихте – 30%. После спекания указанного образца в течение 8 ч наблюдается повышение твердости до 100 HV.

Относительная плотность образцов $(1-x)\text{SiO}_2 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,3$ после спекания не зависит от времени, а только от концентрации и возрастает с увеличением концентрации Al_2O_3 в исходной шихте с 2,58 до 2,78 г/см³. Пористость исследуемых образцов определяли методом гелиевой пикнометрии. Величина пористости экспериментальных образцов изменяется в интервале от 2,5 до 4 %, не имеет явной зависимости от исследуемых параметров, а определяется качеством подготовки шихты и условиями прессования.

Анализ температурной зависимости модуля упругости полученного керамического композиционного материала, показал, что в интервале температур от ~160 до ~300 °C происходит увеличение значения модуля упругости на 30% (рис. 8).

Наблюдаемый эффект определен $\alpha \rightarrow \beta$ фазовым переходом кристобалита. Структурное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит сопровождается в точке инверсии увеличением объема на 3,7%, а, начиная с комнатной температуры до температуры фазового перехода, это увеличение составляет ~ 5,8% [7]. По данным [8], превращение “кварц – кристобалит” в промышленных кварцевых порошках происходило в интервале температур 1100 – 1600 °C. В ходе спекания, частицы образовавшегося кристобалита изолированы полностью или частично друг от друга и от других частиц кварца наноструктурной прослойкой муллита. Увеличение объема кристобалита в результате фазового превращения компенсируется муллитовым

каркасом, увеличивая прочностные характеристики материала в целом.

Заключение

1. Получены керамические композиционные материалы системы $(1-x)\text{SiO}_2 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,3$ на основе механоактивированного минерального кремнийсодержащего сырья и синтезированного наноразмерного Al_2O_3 . Особенностью микроструктуры таких керамик является формирование субмикроструктурного муллитокорундового каркаса, изолирующего крупные структурные элементы кристобалита и кварца.

2. Наилучшее сочетание механических свойств (микротвердость – предел прочности при сжатии) и фазового состава (содержание муллита $> 40\%$) реализовано для керамики с 30%-м содержанием Al_2O_3 в исходной шихте, при давлении ХИП 300 МПа и спекании компактированных образцов при температуре 1350 °С. в воздушной атмосфере при выдержке 8 ч. В интервале температур от ~ 160 до ~ 300 °С у экспериментальных образцов происходит увеличение значения модуля упругости на 30%, что обусловлено $\alpha \rightarrow \beta$ фазовым переходом кристобалита.

3. Показано, что использование наноразмерного порошка Al_2O_3 в сочетании с методом изостатического прессования позволяет получить алюмосиликатные керамические материалы высокой плотности, с высокими механическими характеристиками, по сравнению с производственными материалами аналогичного химического состава.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием НИУ БелГУ “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” в рамках гос-

контракта ФЦП № П713 (“Разработка технологических основ получения керамических композиционных материалов на основе синтетических наноразмерных порошков Al_2O_3 , ZrO_2 и минерального кремнийсодержащего сырья с оптимальным комплексом характеристик “состав – структура – свойства”).

Литература

1. Ильина В.П. Стеклокерамические материалы на основе минерального и техногенного сырья Карелии. Стекло и керамика, 2007, № 9, с. 20 – 23.
2. Щербина Н.Ф., Кочеткова Т.В. Использование отходов обогащения руд цветных металлов в производстве керамических изделий. Стекло и керамика, 2007, № 10, с. 31 – 33.
3. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов. Стекло и керамика, 2009, № 10, с. 5 – 8.
4. Кузнецов Д.В., Лысов Д.В. и др. Наноматериалы в технологии огнеупоров. Новые огнеупоры, 2010, № 3, с. 3 – 6.
5. Балкевич В.Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов. М.: Стройиздат, 1984, 256 с.
6. Ильин Г.А. Гидростатическое прессование огнеупорных изделий для МНЛЗ. Новые огнеупоры, 2007, № 11, с. 31 – 41.
7. Исаев В.А. Структурные примеси в кварце. Часть II. Обоснование способа глубокой очистки кварца с использованием процессов его термомодификационной обработки. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal), 2007, № 9, с. 29 – 37.
8. Schneider H., Majdic A., Vasudevan R. Kinetics of the quartz-cristobalite transformation in refractory-grade silica materials. Mater. Sci. Forum., 1986, v. 7, p. 91 – 102.

Статья поступила в редакцию 27.06.2012 г.

Сирота Вячеслав Викторович — Федеральное Государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Белгородский государственный национальный исследовательский университет” (НИУ “БелГУ”), кандидат физико-математических наук, Руководитель центра конструкционной керамики и инженерного прототипирования НИУ БелГУ. Специалист в области получения композиционных керамических материалов. E-mail: sirota@bsu.edu.ru

Беленко Игорь Алексеевич — Федеральное Государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Белгородский государственный национальный исследовательский университет” (НИУ “БелГУ”), кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией механических испытаний Центра коллективного пользования научным оборудованием “Диагностика структуры и свойств наноматериалов”. Специалист в области механических испытаний материалов. E-mail: belenko@bsu.edu.ru