

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ В СИСТЕМЕ $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Получение керамических материалов заданного состава, структуры и физико-механических свойств является одной из важнейших задач современного материаловедения.

Передовые технологические решения последних лет, связанных с созданием конструкционной и композиционной керамики, основаны на изучении взаимосвязи «состав – структура – свойства». Развитие новых подходов, например, ультраструктурной технологии, особенно микроморфологической ее составляющей, расширяет возможности контроля технологического процесса (начиная с самых ранних стадий изготовления), поверхности и межфазных границ в материале, поскольку именно их локальные физико-химические вариации лимитируют долгосрочную надежность [1].

Использование в качестве исходных материалов ультратонких порошков, полученных по золь-гель технологии, приводит к необходимости расширения указанной взаимосвязи и дополнительного изучения влияния химической предыстории порошка на свойства керамики из него.

Золь-гель технология позволяет получать порошки высокой чистоты с равномерным распределением фаз и высокой дисперсностью при значительно более низких температурах и кратковременных помоллах по сравнению с традиционными технологиями, что обеспечивает значительную экономию энергоресурсов. Новые знания, полученные при развитии золь-гель технологии при использовании современных подходов изучения, позволили расширить область применения ультрадисперсных порошков. Сообщается [2], что увеличение спроса на ультрадисперсные кислородсодержащие порошки для их применения в электронике, химии и медицине вызвало увеличение темпов их производства в мире в среднем на 26 % в год.

Однако определенную сложность в таких исследованиях составляет управление золь-гель процессом, предполагающее соблюдение кинетических параметров проведения основных стадий золь-гель перехода и развитие коллоидно-химических представлений о строении геля сложного состава и его влиянии на фазовый состав синтезируемого порошка при термообработке геля.

В связи с вышеизложенным, проблема создания теоретической модели получения золь-гель методом ультрадисперсных порошков заданного состава и дисперсности является актуальной. Решение этой проблемы возможно осуществить путем выявления основных закономерностей взаимосвязи коллоидно-химической предыстории гелевых прекурсоров, фазового и дисперсного состава полученных из них ультрадисперсных порошков и физико-механических и структурных характеристик керамических материалов на их основе.

Объектом исследований являлись золи на основе технического этилсиликата и водорастворимых солей металлов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$.

Цель работы - сформулировать основные принципы золь-гель перехода в гетерогенных золях указанной системы, обеспечивающие получение керамического материала заданного фазового состава и структуры при термообработке полученных гелей.

Исследование гелей на основе компонентов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ осуществляли с помощью современных методов анализа: инфракрасной спектроскопии (Specord M80), дифференциально-термического (дериватограф ОД-103), рентгенофазового

(дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α -излучение), рентгеноструктурного (ДРОН-2, FeK_α -излучение), химического петрографического (оптический микроскоп МИН-8) методов анализа и электронной микроскопии (ЭМВ-100 АК).

Исследование чистых (без добавок) этилсиликатных гелей показало, что изменение параметров получения золя (рН среды, тип катализатора, соотношение ЭТС/вода и температура проведения гидролиза) сказывается не только на сроках живучести золь и форме гелевых частиц, но, прежде всего, на составе геля, а, следовательно, и фазовом составе материала, получаемого при термообработке такого геля [3].

Использование в качестве катализаторов гидролиза этилсиликата сильных кислот (HCl , HNO_3) способствовало после термообработки созревших гелей образованию порошков с неправильной формой частиц, фазовый состав которых зависел от наличия и количества клатратов воды в решетке геля. Присутствие клатратов воды в геле способствовало образованию опаловидной стеклофазы, которая замедляла кристаллизацию кристобалита при термообработке геля. При этом фазовый состав порошка был представлен агрегатами зерен кремнеземистого стекла с прослойками опаловидной стеклофазы. Корректировка процесса получения геля, направленная на предотвращение образования опаловидной стеклофазы, приводила к низкотемпературной кристаллизации β -кристобалита при 700°C .

Выбор типа катализатора гидролиза этилсиликата определяет механизм полимеризации золь, что в свою очередь, сказывается на изменении состава геля и степени его однородности. Использование кислотного катализатора наиболее перспективно при получении гетерофазных гелей, так как позволяет в широком интервале варьировать коллоидно-химические характеристики золя регулированием кинетических параметров прохождения каждой стадии золь-гель перехода.

Присутствие в золе этилсиликата одной соли металла незначительно усложняет систему, так как мицеллы поликремниевой кислоты и гидроокиси металла (алюминия или магния) имеют различные заряды и достаточно легко равномерно распределяются друг относительно друга. Повышение степени однородности двухкомпонентного геля обеспечивается регулированием скорости реакций гидролиза, полимеризации и поликонденсации этилсиликата. Мицеллы поликремниевой кислоты и гидроокиси металла образуют коллоидные частицы, которые в присутствии кислотного катализатора агрегируют, образуя цепочечно-сетчатую структуру и, наконец, жесткую пространственно-сшитую сетку однородного геля. При этом рост коллоидных частиц становится управляемым процессом. В гелях муллитового и форстеритового составов степень однородности исходных гелей (иными словами -- коллоидно-химическая предыстория прекурсора SiO_2) определяет процент выхода заданной фазы (муллита или форстерита) и уровень ее дисперсности. Это объясняется тем, что скорость реакций гидролиза этилсиликатов разных марок и солей металлов различна. Их корректировку можно обеспечить, варьируя температуру процесса, наличие, вид и количество кислотного катализатора, а также поддерживая рН реакционной среды на необходимом уровне [4,5].

Несколько сложнее представляется задача получения порошков тройного оксидного соединения, например, кордиерита, или однородных смесей двойных соединений и простых оксидов (композиции муллит – ZrO_2). Сложность задачи заключается в том, что в коллоидном растворе кроме поликремниевой кислоты присутствуют мицеллы, по крайней мере, двух гидролизованых солей металлов, имеющие отрицательный заряд [6,7].

Старение золя на основе этилсиликата и хлористых солей алюминия и циркония происходит в соответствии с несколькими накладывающимися друг на друга процессами:

- непосредственно старением кремниевой кислоты, т.е. укрупнением коллоидных частиц, их срастанием (за счет образования водородных связей между поверхностными силанольными группами $\equiv\text{OSiOH}$ и их последующей

конденсацией с образованием силоксановых связей). агрегацией с образованием пространственно-сетчатой структуры, т.е. геля;

- старением гидратов алюминия и циркония, образовавшихся при гидролизе хлористых солей, сопровождающимся реакциями оляши и оксидации, приводящими к образованию оксо-групп $\equiv \text{Zr-O-Zr} \equiv$ и $>\text{Al-O-Al}<$, способных реагировать с поверхностными силанольными группами кремниевой кислоты и образовывать в достаточной степени однородный гель.

Исходя из этого, программирование фазового состава порошков, образующихся при термообработке гетерогенных гелей, включает в себя определенное сочетание параметров подготовки гидролизата этилсиликата и растворов солей необходимых металлов, кинетических параметров их совместного гидролиза, поликонденсации и старения, а также технологических приемов, направленных на инициирование кристаллизации заданных кристаллических фаз и подавление образования побочных веществ [8].

В результате проведенных исследований получены чистые порошки кремнезема, муллита, форстерита, кордиерита и композиции муллит-диоксид циркония в тетрагональной модификации. Порошки характеризуются высокой дисперсностью (85-90% частиц порошков имеют размер менее 1 мкм), низкой температурой кристаллизации заданной фазы (муллит – 900 °С, форстерит – 800 °С, кристобалит – 700 °С, муллит-ZrO₂t. – 900 °С, кордиерит – 1200 °С), высокой чистотой.

Фазовый состав всех разработанных порошков при многократной термообработке не меняется, дестабилизации диоксида циркония не наблюдается.

Разработанные принципы получения порошков с заданным фазовым составом были применены для создания серии наполнителей композиционных стоматологических пломбирочных материалов [9]. Эстетический вид композитов достигается использованием наполнителя с заданным показателем преломления в интервале 1,46 – 1,52 с шагом 0,01. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе разработанных наполнителей отвечают международным стандартам и превышают свойства используемых отечественных материалов на основе модифицированного кварца и белой сажи.

Порошки муллитового, муллитоциркониевого и кордиеритового составов были использованы в качестве прекурсоров конструкционной керамики.

Было установлено влияние коллоидно-химической предыстории ультрадисперсного порошка на физико-механические характеристики керамики из него. Оптимальный температурный интервал термообработки гелей 900-950 °С обеспечивает синтез полуаморфных порошков, содержащих крипстокристаллическую фазу с зародышами заданной фазы, вокруг которых происходит кристаллизация заданной фазы в обжиге.

Нарушение однородности геля приводит к синтезу большого количества сопутствующих фаз в порошке, часть из которых может оказывать отрицательное влияние на физико-механические свойства керамики.

Проведенные исследования показали перспективность применения ультрадисперсных порошков заданного состава в качестве спекающих агентов в чистой технической керамике, когда нежелательно использование обычных спекающих добавок.

Субмикронный уровень дисперсности разработанных порошков предполагает возможность их использования в качестве модифицирующих добавок кристаллизационно-затравочного типа в полифазных керамических и огнеупорных составах. Эффективность использования указанных порошков в качестве модифицирующих добавок проверялась в рамках хозяйственной тематики при разработке огнеупорных торкретбетонов-аналогов импортных бетонов корундового и корундомуллитового составов, предназначенных для футеровки сталь- и промковшей в конвертерном производстве.

Прототипами разрабатываемых огнеупорных бетонов служили бетоны, выпускаемые фирмой "Lafarge Refractories" (Германия):

1. Basacast LC 60-800 (плотный огнеупорный бетон)
2. Licofest 40-2SP-PF (огнеупорный бетон для ремонта)
3. Linax PSM3 (огнеупорный бетон)
4. Basatix SP1700 (тиксотропная наливная масса)
5. Basagun 60-500 (торкретбетон).

Ультрадисперсные порошки муллитового состава, термообработанные при 900-950°C с изотермической выдержкой в течение 2 часов использовали в качестве компонентов комплексной модифицирующей добавки, обеспечивающей удобоукладываемость бетона, а также интенсифицирующей его спекание и повышение физико-механических характеристик в службе.

Корректировка составов и дисперсности шихт производилась с целью максимально возможного приближения к свойствам импортных образцов при использовании заводского оборудования и материалов, изготавливаемых на заводе или имеющих в продаже на Украине. В таблице приведены результаты испытания образцов импортных бетонов и их разработанных аналогов с применением и без комплексной модифицирующей добавки.

Разработанные составы огнеупорных бетонов характеризуются несколько более высокими прочностными характеристиками по сравнению с импортными образцами. Использование комплексной модифицирующей добавки на основе муллитсодержащего порошка позволяет интенсифицировать спекание и значительно повысить прочность бетона.

Разработанные аналоги импортных огнеупорных бетонов внедрены в производство. Средняя рентабельность производства разработанных бетонов-аналогов составляет 30-35%.

Таблица. Свойства образцов импортных бетонов и разработанных аналогов

№ п/п	Марка импортного бетона	Характеристика образцов	Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
1	2	3	4	5	6	7
1	Basacast LC 60-800	Импортный бетон	1550	21,7	2,69	36,0
		Базовый состав №1 для оптимизации	1600	17,2	2,49	33,0
		Опытная партия бетона №1 – аналога с применением комплексной добавки	1550	17,4	2,72	90,0
2	Licofest 40-2SP-PF	Импортный бетон	1600°C	33,0	2,42	17,0
		Базовый состав №2 для оптимизации	1600°C	34,0	2,43	52,0
		Опытная партия бетона №2 – аналога с применением комплексной добавки	1600°C	25,25	2,68	67,5
3	Linax PSM3	Импортный бетон	1550	18,2	2,02	36,0

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	-
		Опытная партия бетона №3 – аналога с применением комплексной добавки	1550	4,25	2,63	115,0
4	Basatix SP1700	Импортный бетон	1600	14,4	3,31	28,0
		Базовый состав бетона №4 для оптимизации	1600	22,5	2,79	41,0
		Опытная партия бетона №4 – аналога с применением комплексной добавки	1600	20,1	2,85	74,0
5	Basagun 60-500	Импортный бетон	1550	19,5	2,24	55,0
		Базовый состав бетона №5 для оптимизации	1600	6,7	2,64	60,0
		Опытная партия бетона №5 - аналога с применением комплексной добавки	1550	14,0	2,46	92,0

Литература

1. Hench L.L. Concepts of ultrastructure processing.// Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and Composites.- New York.- 1984.- P.3-5.
2. Sol-gel processing to experience rapid growth across a wide range of applications.// Inter-ceram.- 1996.- 45.- N1.- P.50.
3. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата.// Стекло и керамика.- 2001.- №1.- с.30-32
4. Semchenko G.D., Gogotzy G.A. Elaboration of ultrafine mullite powder and strong advanced ceramics from sol-gel method European Ceramic Society Fourth Conference. Basic Science v.1. Developments in Processing of Advanced Ceramics". Subsession Powders.- Italy.- 1995.- p.97-104.
5. Семченко Г.Д., Скородумова О.Б., Вернигора К.П., Чистяков А.А. Синтез форстерита из гетерофазных гелей на основе этилсиликата и хлорида магния.// Вестник ХПИ.- 1998.- №17.- с.87-89.
6. Семченко Г.Д., Скородумова О.Б., Габрух А.М., Питак Я.Н., Давыдов А.Н. Мулито-циркониевая керамика из гетерофазных гелей.// В сб. науч. трудов «Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров».- Харьков: Каравелла.- 1996.- с.166-168.
7. Семченко Г.Д., Вернигора К.П., Кобец Н.Ю. Синтез кордиеритовых порошков.// В сб. науч. трудов «Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров».- Харьков: Каравелла.- 1996.- с.162-165.
8. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Нейковский С.И. Взаимосвязь процессов фазообразования в ультратонких порошках системы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ // Сб. науч. трудов ОАО «УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного».- Харьков: Каравелла.- 2000.- №100.- с.95-100.
9. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Пушкарь Д.С., Семченко Г.Д. Получение кремнеземистых заполнителей для стоматологических композиционных материалов.// Огнеупоры и техническая керамика.- 2001.- №9.- с.21-24.