УДК 666.7

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г.

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

В данной статье представлены результаты разработки состава шихты для получения термостойкой керамики на основе малопластичной глины с добавлением 10 мас.% оксида церия и 5 мас.% борной кислоты в качестве функциональных добавок. Установлено, что при совместном введении рассматриваемых добавок наблюдаются эффекты самоглазурования на поверхности и остекловывания частиц керамики в объеме изделий. Данные эффекты получены в результате того, что борная кислота, являясь сильным плавнем, образует стекловидную фазу и снижает температуру жидкофазного спекания керамики. Данная стекловидная фаза на основе боросиликатов включает в себя оксид церия, а также оксиды кремния, алюминия, кальция и магния, которые отличаются высокими температурами плавления, химической стойкостью и термостойкостью. Эта стекловидная фаза представлена в структуре материала в виде слоев между частицами керамики и образует с ними единый каркас с низким термическим коэффициентом линейного расширения, что способствует уплотнению, снижению открытой пористости, повышению прочностных характеристик и термостойкости материала. Преимущества применения оксида церия заключаются в снижении разницы между значениями термических коэффициентов линейного расширения между аморфными и кристаллическими фазами в материале, а также в способности данного вещества выступать в роли катализатора окисления углеводородов и сажи при нагревании. Полученные результаты позволяют использовать получаемую керамику для футеровки тепловых агрегатов и дымовых каналов, эксплуатируемых при высоких температурах и в агрессивных средах, с получением самоочищающихся без остановки тепловых агрегатов стенок.

Ключевые слова: термостойкая керамика, малопластичная глина, борная кислота, оксид церия, самоглазурование, термический коэффициент линейного расширения

DEVELOPMENT OF A BATCH COMPOSITION TO OBTAIN A HEAT-RESISTANT CERAMIC

Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G.

Federal Educational Institution of Higher Education Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

This article presents the results of the development of a batch composition to obtain a heat-resistant ceramic based on low-plastic clay with the addition of 10 wt.% cerium oxide and 5 wt.% boric acid as functional additives. It was found that the joint introduction of the additives in question observed the effects of self-glazing on the surface and glazing of ceramic particles in the volume of products. These effects are obtained as a result of the fact that boric acid, being a strong smooth, forms a vitreous phase and reduces the temperature of liquid-phase sintering of ceramics. The resulting vitreous phase on the basis of borosilicates includes cerium oxide, as well as oxides of silicon, aluminum, calcium and magnesium, which are characterized by high melting temperatures, chemical resistance and heat-resistance. This vitreous phase is represented in the structure of the material in the form of layers between the ceramic particles and forms a single frame with them with a low thermal coefficient of linear expansion, which contributes to the compaction, reducing open porosity, increasing the strength characteristics and heat-resistance of the material. The advantages of using cerium oxide are to reduce the difference between the thermal coefficients of linear expansion between the amorphous and crystalline phases in the material, as well as the ability of the substance to act as a catalyst for the oxidation of hydrocarbons and soot when heated. The results obtained allow to use the resulting ceramics for lining of thermal units and flue channels operated at high temperatures and in aggressive environments, to obtain self-cleaning without stopping the thermal units of the walls.

Keywords: heat-resistant ceramics, low-plastic clay, boric acid, cerium oxide, self-glazing effect, thermal coefficient of linear expansion

Термостойкая керамика характеризуется прочностью, твердостью, химической стойкостью и в первую очередь способностью без разрушения и с сохранением значений эксплуатационных свойств выдерживать напряжения, возникающие в материале при резких перепадах температур во время многократного нагрева до высоких температур с последующим охлаждением. Изделия из термостойкой керамики используют при футеровке печей и топок, в производстве различного рода огнеприпаса, изоляторов в электронагревательных устройствах и при изготовлении пьезоэлектрических датчиков. В последнее время термостойкая керамика начинает всё более широко использоваться в производстве изделий для различных отраслей машиностроения, в том числе для двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин, в станкостроении, электронике, энергетике, авиационной и авиакосмической промышленности [1–3]. Наряду с перечисленными областями применения изделия из термостойкой керамики используются и в бытовой сфере как для футеровки тепловых установок (духовок,

каминов и т.д.), так и для изготовления кухонной утвари (кофеварки, жаровни для тушения, сковородки и др.) [4, 5].

По своему составу термостойкая керамика в основном относится к оксидной (на основе чистых оксидов), безоксидной (на основе карбидов, нитридов, боридов и силицидов) или силикатной и алюмосиликатной керамике на основе соединений, содержащих такие металлы, как алюминий, литий, цирконий, бериллий, титан, магний, иттрий и др. [1, 2, 6]. В качестве сырья для получения термостойкой керамики в основном используют оксидные и бескислородные соединения указанных металлов, а также различное кремнеземистое сырье. Природное глинистое сырье в качестве основного компонента для получения термостойкой керамики используется редко за исключением огнеупорных глин, которые могут содержаться в составе шихт в количестве до 70 мас. % [1–3]. Применение всех перечисленных соединений в составе термостойкой керамики объясняется главным образом высокими значениями температур плавления и прочности наряду с низкими значениями термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) [2, 4].

Для получения изделий из термостойкой керамики применяют полусухое и пластическое формование, шликерное литье и литье на термопластичных связках с последующим обжигом при температурах от 1100 до 1700 °С в зависимости от температуры спекания компонентов шихты [2, 5, 7].

Цель исследования: разработка состава шихты для получения керамики с высокими значениями прочности и термостойкости при пониженной температуре обжига. Дополнительной задачей являлось использование в качестве основного компонента шихты малопластичной глины, применение которой, с одной стороны, снижает себестоимость производства керамики, а с другой, расширяет возможности использования маловостребованного природного сырья. Низкая востребованность малопластичной глины связана с тем, что получаемые с ее использованием изделия отличаются низкими значениями прочности и трещиностойкости, поэтому для ее эффективного применения необходимо использование функциональных добавок, позволяющих повысить качество получаемой керамики.

Авторами данной работы ранее проводились разработки составов шихт на основе малопластичной глины, позволяющие получить стеновые [8, 9] и облицовочные [10], в том числе кислотоупорные [11], изделия. Повышения прочности и трещиностойкости в упомянутых работах удалось достичь за счет введения стеклообразующих добавок и плавней, которые при совместном введении [10, 11] позволили получить эффекты остекловывания частиц керамики в объеме и самоглазурования поверхности изделий. В данной работе предлагается возможность получения стекловидной фазы при пониженной температуре обжига с использованием оксида церия и борной кислоты для повышения прочности и термостойкости.

Материалы и методы исследования

Основным компонентом разрабатываемой шихты являлась глина Суворотского месторождения Владимирской области следующего состава (в мас. %): SiO_2 = 67,5; Al_2O_3 = 10,75; Fe_2O_3 = 5,85; CaO = 2,8; MgO = 1,7; K_2O = 2,4; Na_2O = 0,7. Число пластичности данной глины равняется 5,2 [9, 10], а следовательно, она относится к малопластичным по ГОСТ 9169-75. Низкая пластичность глины объясняется наличием оксидов алюминия, кальция и магния [8], которые при этом являются тугоплавкими оксидами и повышают огнеупорность глины. Кроме того, оксиды кремния и алюминия, содержащиеся в данной глине в сравнительно больших количествах, снижают ТКЛР [12], при низких значениях которого термостойкость керамики повышается [4, 5], а щелочные оксиды натрия и калия, повышающие ТКЛР [12], содержатся в минимальных количествах. Таким образом, состав глины обосновывает ее использование для получения термостойкой керамики.

Для образования стекловидной фазы и достижения эффектов самоглазурования и остекловывания в состав шихты вводились оксид церия (СТО 00203789-060-2013) с массовой долей основного вещества 99,8 % и борная кислота марки В 2-го сорта (ГОСТ 18704-78) с массовой долей основного вещества 98,6 %. Оксид церия был выбран в связи с его тугоплавкостью и способностью выступать в роли катализатора сажи при нагревании, что позволит использовать получаемую керамику в качестве самоочищающейся футеровки [6]. Борная кислота выбрана в связи с тем, что она является сильным плавнем, способным значительно снизить температуры образования стекловидной фазы и жидкофазного спекания [9-11].

При проведении исследований образцы разрабатываемой керамики получали по технологии полусухого прессования [8, 9]. Перед началом экспериментов глина высушивалась до постоянной массы и измельчалась для отбора фракции с размером частиц менее 0,63 мм. Затем глина, оксид церия и борная кислота перемешивались вначале в сухом состоянии, а затем с добавлением воды для получения формовочной массы с влажностью 8 мас. %. Из формовочной массы получали образцы при удельном давлении прессования, равном 15 МПа. Отформованные образцы обжигали при максимальной температуре 1050 °С. Образцы на основе исследуемых составов изготавливались сериями по три образца в каждой.

Для получения зависимостей свойств от состава шихты и оценки результатов исследования у полученных образцов по стандартным для керамических материалов методикам определяли прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) и изгиб ($\sigma_{изг}$, МПа), термостойкость (ТС (1000 °С – вода), теплосмен), кислотостойкость (КС, %), плотность (ρ, кг/м^3) и открытую пористость ($П_{отк}$, %).

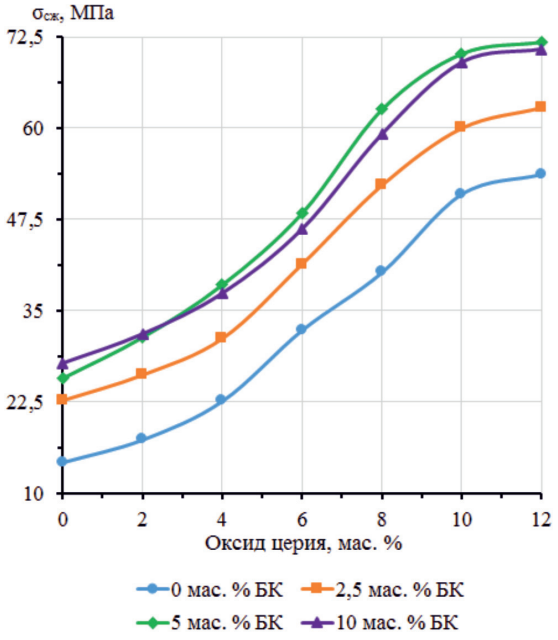

Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие разрабатываемой керамики от содержания оксида церия и борной кислоты (БК)

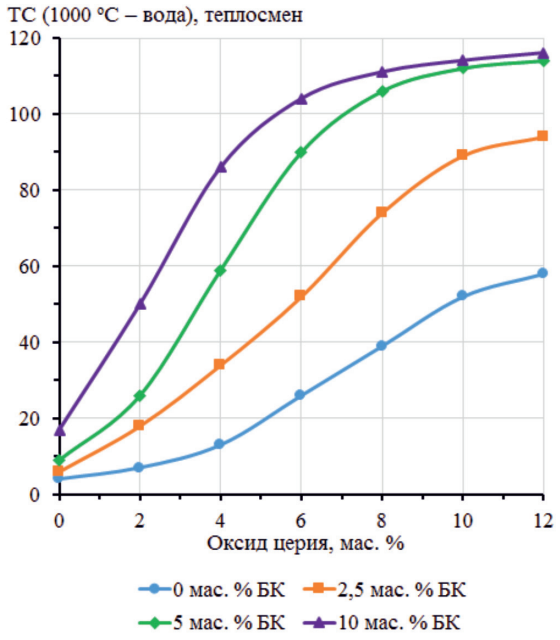

Рис. 2. Зависимость термостойкости разрабатываемой керамики от содержания оксида церия и борной кислоты (БК)

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе экспериментальных исследований было изучено влияние содержания оксида церия и борной кислоты на основные свойства разрабатываемой керамики – прочность на сжатие и термостойкость. Как следует из полученных данных (рис. 1, 2), используемые добавки способствуют повышению рассматриваемых свойств, а при их совместном введении наблюдаются эффекты самоглазурования и остекловывания.

Как было установлено в ранее проведенных работах [9–11], образование стекловидной фазы при обжиге, особенно при наличии эффектов самоглазурования и остекловывания, приводит к повышению прочности получаемой керамики за счет того, что стекловидная фаза образует слои между частицами керамики, соединяя их в прочный и твердый каркас. Этим объясняется практически линейное повышение прочности разрабатываемой керамики при введении до 10 мас.% оксида церия и до 5 мас.% борной кислоты. Дальнейшее повышение содержания данных добавок приводит к избытку стекловидной фазы и повышению толщины ее слоев. В результате стекловидная фаза начинает выступать не в роли связующего, а в качестве отдельной фазы, которая отличается хрупкостью и по правилу аддитивности начинает снижать прочность материала в целом. Этим объясняется снижение расстояния между прямыми на рис. 1, их выравнивание при введении более 10 мас.% оксида церия и постепенное снижение прямой для 10 мас.% борной кислоты ниже значений прямой для 5 мас.% борной кислоты. Кроме того, при избытке стекловидной фазы наблюдается потеря формы изделиями и оплавление их граней, а также стоит учитывать, что повышение количества вводимых добавок, особенно оксида церия, приводит к повышению себестоимости получения разрабатываемого керамического материала.

Повышение термостойкости при введении рассматриваемых добавок можно объяснить несколькими причинами. В первую очередь нужно учесть, что борная кислота при обжиге образует расплав, который вступает во взаимодействие с оксидом кремния, входящим в состав глины, с образованием боросиликатов [11], которые отличаются высокой термостойкостью, особенно при высоком содержании оксида кремния и малых количествах щелочных оксидов [12], чему способствует состав применяемой малопластичной глины. Тугоплавкие оксиды алюминия, кальция и магния, также содержащиеся в используемой малопластичной глине, частично переходят в состав стекловидной фазы при обжиге, дополнительно повышая ее термостойкость. Также стоит учесть, что борсодержащие фазы, способ-

ствуют формированию материала с низкими значениями ТКЛР и, как следствие, способствует повышению его термостойкости [4]. Кроме того, известно, что введение оксида церия повышает термический коэффициент расширения стекол, однако в то же время он способствует уменьшению разницы между значениями данного коэффициента между аморфными и кристаллическими областями в материале [13], что повышает термостойкость разрабатываемой керамики.

В связи с характером полученных зависимостей было принято решение вводить в состав шихты до 10 мас.% оксида церия и 5 мас.% борной кислоты, что позволяет избежать образования избытка стекловидной фазы при обжиге и в свою очередь дает максимальные значения прочности на сжатие и термостойкости, а также сохраняет правильную форму получаемых изделий.

На втором этапе экспериментальных исследований был определен комплекс основных свойств разрабатываемой керамики в зависимости от содержания оксида церия в составе шихты, содержащей 5 мас.% борной кислоты. В результате (таблица) было установлено, что с повышением количества оксида церия происходит увеличение значений всех рассматриваемых свойств, кроме открытой пористости, значения которой уменьшаются.

высокой термостойкостью, но и высокой химической стойкостью [11, 12]. Входящий в состав стекловидной фазы оксид церия также повышает химическую стойкость [6]. Оксид бора может снизить химическую стойкость, если его содержание превысит 13% [11, 14], однако в разрабатываемом составе его количество значительно ниже.

Таким образом, наиболее соответствует целям работы состав шихты, включающий 10 мас.% оксида церия, 5 мас.% борной кислоты и позволяющий достичь максимальных для данного состава значений прочности и термостойкости.

Заключение

В результате выполнения данной работы был разработан состав шихты, позволяющий получить термостойкую керамику на основе малопластичной глины с добавлением 10 мас.% оксида церия и 5 мас.% борной кислоты. Наряду с термостойкостью получаемая керамика отличается высокими значениями прочности, плотности, кислотостойкости и низкой открытой пористостью. Разработанный состав будет способствовать применению малопластичных глин, которые практически не находят применения в керамической промышленности из-за малых значений прочности и трещиностойкости изделий.

Свойства разрабатываемой керамики

Свойство	Содержание оксида церия, мас.%					
	0	2	4	6	8	10
Плотность, кг/м^3	1974,9	2016,3	2077,1	2169,7	2316,1	2366,6
Прочность на сжатие, МПа	25,8	31,4	38,6	48,4	62,6	70,2
Прочность на изгиб, МПа	6,0	8,6	11,9	16,4	22,9	26,3
Открытая пористость,%	2,2	2,0	1,9	1,7	1,4	1,2
Термостойкость (1000°С – вода), теплосмен	9	26	59	90	106	112
Кислотостойкость,%	61,6	74,8	88	95,4	96,9	98,4

Как и в случае с зависимостями прочности на сжатие и термостойкости, рассмотренными выше, механизм влияния применяемых добавок на другие указанные в таблице свойства заключается в жидкофазном спекании материала и в получении эффекта самоглазурования образцов. Жидкофазное спекание и наличие стекловидной фазы в объеме керамики приводят к снижению общей пористости и уплотнению материала, а самоглазурование поверхности образцов переводит большинство открытых пор в закрытые. Повышение кислотостойкости связано с тем, что основу образующейся стекловидной фазы составляют боросиликаты, отличающиеся не только

Использование оксида церия в составе шихты повышает тугоплавкость и химическую стойкость получаемого керамического материала. Оксид церия также снижает разницу между значениями ТКЛР аморфных и кристаллических фаз в объеме керамики, что в свою очередь снижает внутренние напряжения, возникающие в материале при температурных колебаниях в связи с неодинаковыми объемными расширениями, и таким образом способствует повышению термостойкости за счет сохранения прочности и целостности керамического материала в результате нагрева до высоких температур с последующим охлаждением. Применение борной кислоты способствует образованию

стекловидной фазы при обжиге и позволяет снизить температуру жидкофазного спекания керамики. Совместное использование оксида церия и борной кислоты позволяет получить эффекты самоглазурования поверхности изделий и остекловывания частиц керамики. Наличие стекловидной фазы на основе боросиликатов повышает прочность, термостойкость и химическую стойкость разработанной керамики. Эффект самоглазурования позволяет использовать получаемую керамику для футеровки тепловых агрегатов и дымовых каналов, эксплуатируемых при высоких температурах и в агрессивных средах, с получением самоочищающихся без остановки тепловых агрегатов стенок, в которых оксид церия будет являться катализатором окисления сажи и углеводородов при нагревании.

Список литературы

1. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов и др.; Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. 496 с.

2. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Беларус. навука, 2013. 385 с.

3. Гаршин А.П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении: учебник для академического бакалавриата. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2017. 296 с.

4. Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Влияние борсодержащих добавок на свойства литиевой термостойкой керамики // Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ. 2010. Т. 1. № 3. С. 74–79.

5. Дятлова Е.М., Климош Ю.А. Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч. 1: тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой функциональной и строительной керамики». Минск: БГТУ, 2014. 224 с.

6. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения / Под ред. В.Н. Пармона. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 246 с.

7. Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Получение термостойких керамических материалов в системе Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 11–12. С. 50–60.

8. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44–47.

9. Пикалов Е.С. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Сухарникова М.А. Применение региональных техногенных отходов в производстве стеновых керамических изделий // Экология и промышленность России. 2017. № 6. С. 24–29.

10. Воробьева А.А., Шахова В.Н., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П., Чухланов В.Ю. Получение облицовочной керамики с эффектом остекловывания на основе малопластичной глины и техногенного отхода Владимирской области // Стекло и керамика. 2018. № 2. С. 13–17.

11. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Использование отходов, содержащих тяжелые металлы, для получения кислотоупорной керамики с эффектом самоглазурования // Экология промышленного производства. 2018. № 2. С. 2–6.

12. Храмков В.П., Чугунов Е.А. Материалы для производства и обработки стекла и стеклоизделий. М.: Высшая школа, 1987. 104 с.

13. Крайнова Д.А. и др. Влияние оксида церия на свойства стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 8. С. 1047–1053.

14. Поляков К.А., Сломянская Ф.Б., Полякова К.К. Коррозия и химически стойкие материалы. М.-Л.: Госхимиздат, 1953. 362 с.