

ОТРИМАННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ ВИРОБНИЦТВА НОВИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДІВ ZrO_2 і SiO_2 ПІД ЧАС НАГРІВАННЯ

© Ілів В.В., 2009

Наведено результати дослідження взаємодії у модельних системах, побудованих на оксидах ZrO_2 і SiO_2 під час нагрівання. Результати цих досліджень є теоретичною основою для отримання нових конструкційних матеріалів, здатних працювати за високих температур.

The results of investigation of oxide ZrO_2 and SiO_2 interaction in model system are bringing in the article after the heating. The results of these investigations are of the theoretical basis for new construct materials receiving. These materials may be work under high temperature.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Створення нових високоякісних конструктивних матеріалів та покращання властивостей вже існуючих для різноманітних галузей науки та техніки є однією із пріоритетних науково-технічних проблем сучасності. Її успішне вирішення вимагає забезпечення надійної експлуатації нових матеріалів або надійного антикорозійного захисту у широкому інтервалі температур та розв'язання багатьох завдань, пов'язаних з цим. Однак питанню дослідження теоретичних основ синтезу таких нових композитних матеріалів не надавалося відповідного значення. Позитивні результати таких досліджень дають можливість вирішити проблеми отримання за їх допомогою нових композитних конструктивних матеріалів чи основ покриттів для захисту конструктивних матеріалів з комплексом нових або поліпшених експлуатаційних властивостей. Особливу увагу необхідно звернути на захист самих конструктивних матеріалів, сталей та сплавів за дії високих температур, що є неможливим без вивчення фізико-хімічних основ та процесів, пов'язаних із отриманням як самих конструктивних матеріалів, так і захисних покриттів, їх формуванням та експлуатацією.

Аналіз останніх досліджень. До недавнього часу для захисту конструктивних матеріалів найживанішими були жаростійкі емалі і склокристалічні захисні покриття, які насамперед забезпечують надійний захист під час нагрівання до 1373...1473 К, та їх використання з високими технологічними витратами. Новим перспективним шляхом забезпечення надійного захисту є використання покриттів на основі плазмового та газоплазмового наплавлення, собівартість якого є доволі високою, а самі покриття не завжди відповідають умовам експлуатації. Оксид цирконію, незважаючи на багато цінних властивостей, не отримав широкого використання як для отримання конструктивних матеріалів за технологією технічної кераміки, так і для отримання захисних покриттів на його основі. Особливо цікавим є застосування діоксиду цирконію як наповнювача для поліорганосилоксанів*.

Мета досліджень. При проведенні дослідницької роботи ставилось завдання вивчити фізико-хімічні основи та процеси взаємодії між компонентами в композиціях, які складаються із оксидів ZrO_2 , і SiO_2 , за дії високих температур та можливість отримати на їх основі поліфункціональні

* Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф., Коваленко А.В. Защитные покрытия на основе кремнийорганических пленкообразующих материалов // Прогресс. лакокрасоч. матер. и их применение. – М., 1990. – С. 66–70.

композиційні матеріали чи покриття з широким температурним інтервалом використання. Крім того, необхідно встановити експлуатаційні властивості таких матеріалів та можливість їх поліпшення через введення модифікуючих добавок.

Експериментальні дослідження. Як відомо, в галузі технічної кераміки максимальна термо- і жаростійкість, а також хімічна стійкість досягається для цирконійвмісних матеріалів за максимального вмісту цирконієвої і мулітової фаз у випаленому черепку. Слід відзначити, що застосування у виробництві вогнетривів сировини, яка містить одночасно оксиди алюмінію та цирконію, дає змогу отримувати вироби цирконо-мулітового складу з високими експлуатаційними властивостями. Тому, очевидно, вибираючи склади композицій, необхідно дослідити співвідношення, близькі до складу муліту і циркону. Для циркону воно за масою оксидів становить $ZrO_2/SiO_2 = 2,05$, а для муліту – $Al_2O_3/SiO_2 = 2,67$. Для того, щоб отримати порівняльну характеристику фазоутворення, необхідно також дослідити склади, в яких стехіометрія муліту і циркону не витримана. Для двокомпонентних мас із діоксидів силіцію і цирконію, результати дослідження яких наведено у цій роботі, особливо важливо встановити процеси фазоутворення у взірцях з надлишком і нестачею кремнезему, оскільки за теоретичної повної взаємодії між оксидами в першому випадку залишається компонент, який понижує стійкість виробів, а в другому, – навпаки, підвищує.

Тому, враховуючи вищевикладене, для двокомпонентних модельних мас попередньо подрібнені вихідні матеріали змішували у пропорціях, наведених у таблиці. Для відображення активності кремнезему використовувалась кристалічна і аморфна його форми.

Склади досліджуваних мас

№ з/п	Вміст компонентів, мас. %		
	ZrO ₂ (баделеїт)	SiO ₂ кристалічний (кварцовий пісок)	SiO ₂ аморфний (аеросил)
1	60	40	--
2	60	--	40
3	80	20	--
4	80	--	20

Перед приготуванням сумішей сировинні матеріали просушували у сушильній шафі за температури не вище 120 °С та подрібнювали в агатових ступках до повного проходження через сита 480, 2900, 10000 і 15250 отв./см², що відповідає максимальному розміру частинок 300, 85, 60 та 45 мкм. Із сумішей пресували в сталевих формах взірці у вигляді таблеток розміром 20x20x5 мм, які піддавали термообробленню за високих температур. Для виключення впливу тиску пресування, а, значить, і вивчення впливу ступеня наближення зерен оксидів на проходження фізико-хімічних процесів у взірцях при випалі, пресування проводилося за питомих тисків 30, 60 і 90 МПа. Порівняльна характеристика результатів дослідження дасть змогу говорити про досягнення максимально можливого контакту між частинками. Пресування за максимального і частково середнього тиску приводить до розшарування взірців, тому для уникнення цього негативного явища застосовували дво-, а в деяких випадках і тріступеневе пресування. Постадійне пресування дало змогу витіснити із матеріалу повітря.

Випал взірців проводили в електропечі СВК 5263 із хроміто - лантановими нагрівниками за температури 1173, 1373, 1573 та 1973 К із швидкістю нагрівання 3...4 К за хвилину із витримкою за максимальної температури 20...25 хв.

Фазовий склад і структуру отриманих матеріалів після випалу вивчали за допомогою рентгенофазового, електронно-мікроскопічного, комплексного термічного методів аналізу, а також ІЧ-спектроскопії. У цій роботі наведено частину досліджень. Проведення диференційно-термічного аналізу дало можливість встановити температурні інтервали модифікаційних перетворень компонентів та їх взаємодії, що приводить до утворенням циркону (рис. 1).

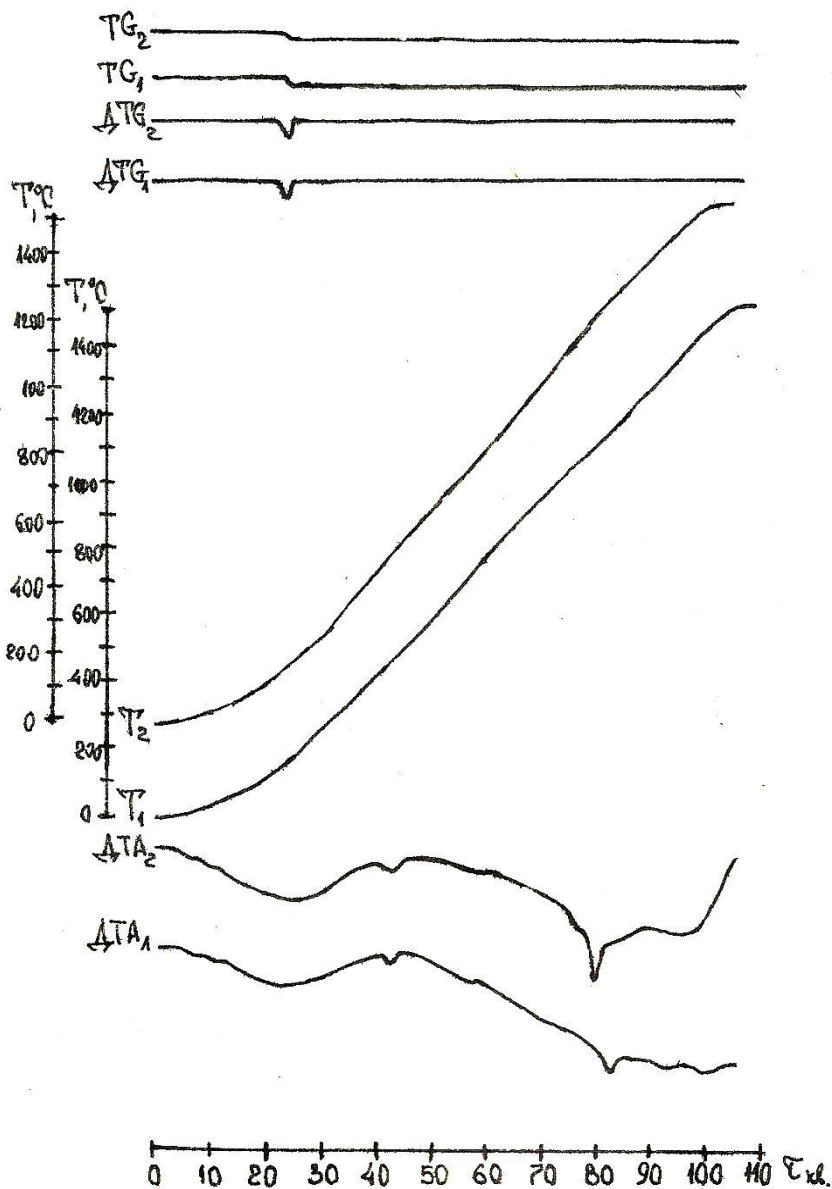


Рис. 1. Комплексний термічний аналіз двокомпонентних модельних систем:
1 – склад 1; 2 – склад 3

На кривій ДТА двокомпонентних мас із кварцовим піском (криві 1, 2, рис. 1) перші два незначні ендотермічні ефекти з мінімумами за температури 308 і 343 К пов'язані з виділенням капілярно конденсованої і адсорбованої води. Другий ще до закінчення переходить у широкий третій ендоефект з мінімумом за температури 498 К, що викликано виділенням фізико-хімічної і хімічно зв'язаної води. Значна його інтенсивність за незначної зміни на кривій TG свідчить про невелику кількість зв'язаної води, але значні енерговитрати необхідні для її випаровування.

Усі термічні поліморфні перетворення ZrO_2 , і SiO_2 носять енантіотропний характер і супроводжуються ендотермічними ефектами. Четвертий ефект з мінімумом за температури 843...848 К пов'язаний з перетворенням стійкого за низьких температур β -кварцу в α -кварц, область стійкості якого знаходиться вище від цієї температури. Невелика ширина четвертого піку свідчить про швидкий перехід другого порядку β -форми в α , оскільки він обумовлений незначними структурними змінами.

Перегин кривої ДТА за температури 1398 К для маси, що містить 20 %, свідчить про зміну структури моноклінного ZrO_2 . Цей процес передує його модифікаційному перетворенню в β - ZrO_2 . Для маси із 40 % SiO_2 такий перегин на кривій ДТА відсутній, оскільки він накладається на

наростаючу криву, що викликано розпорядкуванням структури кварцу під час його нагрівання. П'ятий ендотермічний ефект з мінімумом за температури 1458 чи 1473 К пов'язаний з перетворенням моноклінної форми ZrO_2 в тетрагональну ($\alpha - ZrO_2$ в $\beta - ZrO_2$).

Подальше нагрівання маси із 20 % SiO_2 призводить до зміни напрямку кривої ДТА за температури 1663 К, що пов'язано з початком повного спікання. На спадний характер кривої, обумовлений поступовим модифікаційним перетворенням α -кварцу в α -кристобаліт, накладається, очевидно, екзотермічний ефект утворення циркону. Відсутність точки максимуму викликана продовженням цього ефекту за подальшого нагрівання понад 1773 К. Для маси, яка містить 40 % SiO_2 , спостерігається подальша зміна напрямку кривої ДТА в області температур понад 1663 К та утворення ендоефекту з мінімумом за температури 1713 К, що пояснюється інтенсифікацією утворення кристобаліту. Нагрівання до 1773 К викликає різке зростання кривої ДТА вверх через інтенсивне утворення силікату цирконію (циркону). Такі відмінності в характері кривих обумовлені різницею хімічного складу.

Отже, нагрівання в системі $ZrO_2 - SiO_2$ із кварцовим піском приводить до модифікаційного перетворення β -кварцу в α -кварц за температури 843...848 К. Подальше нагрівання приводить до поступового перетворення кварцу в α -кристобаліт. Модифікаційне перетворення моноклінного діоксиду цирконію в тетрагональний відбувається за температури 1458...1473 К. Циркон починає утворюватися в системі за температури 1663 К, а подальше нагрівання приводить до перетворення надлишкової кількості кварцу в α -кристобаліт за температури 1713 К. Необхідно відзначити, що зміна максимального розміру вихідних зерен від 300 до 85 мкм достатньо істотно впливає на інтенсивність утворення циркону, тому крива ДТА під час нагрівання до температури 1773 К зростає швидше. Подальше зменшення максимального розміру вихідних зерен до 60 та 45 мкм не вносить істотних змін.

Під час нагрівання в системі $ZrO_2 - SiO_2$ із аеросилом (склади 2 і 4, табл. 1) відбуваються подібні модифікаційні перетворення та взаємодія між оксидами. Необхідно лише відзначити, що модифікаційному перетворенню β -кварцу в α -кварц за температури 843...848 К передують часткова кристалізація аеросилу, яка продовжується протягом усього нагрівання, тому інтенсивність ендотермічного ефекту на кривій ДТА за цієї температури, як за температури 1713 К, є дещо нижчою. Також перші два ендотермічні ефекти з мінімумами за температури 308 і 343 К, пов'язані з виділенням капілярно конденсованої і адсорбованої води, є дещо інтенсивнішими через більшу фізико-хімічну активність аеросилу і відповідно більшу кількість такої води. Крутіший перегиб кривої ДТА після 1663 К свідчить про значну інтенсифікацію утворення циркону, що також пояснюється більшою активністю аеросилу. Зміна максимального розміру вихідних зерен від 300 до 45 мкм істотно впливає на інтенсивність утворення циркону, тому крива ДТА під час нагрівання до температури 1773 К зростає швидше.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на скануючому електронному мікроскопі виробництва чеської фірми «TESLA». Попередньо випалені зразки у вигляді таблеток розламувалися, уламок встановлювали у тримачі так, щоб сканування проводилося по зламаній поверхні.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що випал взірців із кварцовим піском за температури 1173 К не приводить до істотних змін форми і розмірів кристалів. Мікроструктура композицій подана грубодисперсними та тонкодисперсними частинками, розмір яких не перевищує максимального розміру вихідних зерен. Великих пор і розривів не спостерігається. За заміни піску на аеросил не спостерігається істотних змін навіть за збільшення тиску пресування з 30 до 90 МПа. Необхідно лише відзначити, що окремі зерна баделейту міцно пов'язані частково оплавленим аеросилом.

Подальший випал взірців за температури 1373 К приводить до зменшення кількості кристалів великого розміру з одночасним зростанням пористості матеріалу. Слід відзначити, що пори з'єднані між собою, матеріал подано губчастою структурою. Зменшення розміру кристалів пояснюється модифікаційними перетвореннями складових композицій. Теж необхідно вказати, що величина розміру кристалів залежить від кристалохімічного стану кремнезему. Так, в композиціях з

аеросилом розмір кристалів майже у два рази менший. Це є наслідком інтенсивніших модифікаційних перетворень і відповідного руйнування кристалів.

Нагрівання до температури 1573 К не призводить до істотних змін у мікроструктурі композицій з кристалічним кремнеземом. За наявності в композиціях аеросилу структура матеріалу оплавлена і усі великі кристали бадделейту покриті плівкою аморфного кремнезему. На фотографіях взірців можна відзначити переважно закриті пори різного розміру. Ступінь оплавлення залежить від вмісту аеросилу – зростання частки останнього веде до збільшення ступеня оплавлення.

Подальше нагрівання до температури 1873 К призводить до утворення пластинчастих шестигранних кристалів в матеріалі композиції, що відповідає циркону, розмір яких перевищує 40...60 мкм. Причому, чим менший максимальний розмір вихідних зерен, тим більшими є розміри новоутворень та дещо більшою є їх кількість. В композиціях із аеросилом під час нагрівання від температури 1573 до 1873 К інтенсивно зростає пористість, завдяки модифікаційним перетворенням в кремнеземі та утворенню циркону.

Висновки: 1. Дослідження взірців із модельної системи $ZrO_2 - SiO_2$ показало, що нагрівання композитного матеріалу із суміші оксидів приводить до утворення α -кварцу за температури 843...853 К, $\beta - ZrO_2$ за температури 1458...1473 К та початку утворення циркону за температури 1663 К.

2. Залишкова кількість кремнезему після утворення циркону проходить модифікаційне перетворення в α -кристобаліт за температури 1713...1733 К.

3. Нагрівання композицій до температури 1573 К викликає велике розпорядкування структури матеріалу, що є початком проходження процесу твердофазового спікання з утворенням такої незначної кількості циркону в місцях контакту зерен, що навіть не фіксується за цієї температури комплексним термічним аналізом.

4. Зерновий і фазовий склад за подальшого нагрівання до температури 1873 К залежить значною мірою від розміру вихідних зерен. Зменшення максимального розміру зерен із 300 до 85 мкм призводить до інтенсифікації утворення циркону. Із зменшенням розміру до 60 і 45 мкм прискорення цирконоутворення відбувається незначно.

5. Збільшення вмісту SiO_2 із 20 до 40 % призводить до посилення спікання, особливо до утворення циркону. Однак при цьому посилюються модифікаційні перетворення кремнезему, що викликає виникнення внутрішніх напружень в матеріалі та утворення пор і розривів.

6. Використання аеросилу більшою мірою інтенсифікує спікання і утворення циркону порівняно із взірцями з кристалічним кремнеземом після нагрівання вище температури 1573 К, що свідчить про підвищену реакційну здатність аморфного кремнезему.

7. Зміна тиску пресування взірців в діапазоні 30...90 МПа не викликає змін в проходженні процесів фазо- і структуроутворення.

8. Утворення циркону є значно інтенсивнішим для мас, які містять аеросил порівняно з кварцовим піском.