

*Е. Г. Ледовская, канд. техн. наук Е. А. Светличный,
Р. В. Тарасов, Л. Н. Ледовская, А. В. Пилипенко, С. В. Мошта
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Получение кордиерито-цирконовой керамики и изучение ее свойств

Введение

В ННЦ ХФТИ систематически проводятся исследования по получению керамических и стеклокерамических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов [1—3].

Одним из перспективных материалов для применения в данной области является высокоплотная керамика на основе кордиерита. Такая керамика характеризуется высоким уровнем физико-химических и механических свойств, обладает высокой стойкостью к термическим нагрузкам, имеет низкий термический коэффициент линейного расширения, высокие диэлектрические свойства, благодаря чему и получает большое распространение [4; 5].

Существенного улучшения свойств керамики на основе кордиерита достигают путем введения различных модифицирующих добавок. Наиболее прочные композиты могут быть получены в смесях кордиерита с цирконом [6; 7].

Добавление диоксида циркония сужает интервал существования кварцеподобных структур кордиерита, а в смеси с диоксидом кремния благоприятствует образованию циркона $ZrSiO_4$, характеризующегося также сравнительно низким ТКЛР и близкими физико-химическими свойствами к кордиериту. Введение в кордиеритовые массы ZrO_2 в количестве 5—15 % способствует расширению интервала спекания керамики [5].

Изделия из кордиеритовой керамики с добавками диоксида циркония возможно получить достаточно просто с применением традиционной технологии перемешивания высокодисперсных порошков SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и ZrO_2 в заданном соотношении с последующим формированием и спеканием. Способ введения добавки ZrO_2 по этой технологии не нуждается в дорогом и сложном оборудовании.

В технологии производства особоплотной керамики заслуживает внимания способ введения модифицирующих добавок

из раствора солей, в частности, путем насыщения основного компонента водным раствором соли и последующей термообработки. В связи с этим является весьма перспективным применение способа насыщения кордиеритовой смеси водным раствором соли циркония. Поскольку из таких солей хорошо растворимыми являются оксихлорид и оксинитрат циркония (соответственно $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), их применение является наиболее перспективным. Использование $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в данном случае является более рациональным, потому что содержание диоксида циркония в ней выше, чем в $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Таким образом, использование способа введения добавки ZrO_2 путем насыщения кордиеритовой смеси водным раствором $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ со следующей термообработкой является также экономически целесообразным.

Целью работы является разработка эффективного способа получения высокоплотной кордиерито-цирконовой керамики.

Экспериментальная часть

В качестве основных исходных материалов использовали химически чистые оксиды Al_2O_3 , MgO и SiO_2 . В качестве добавки применяли оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и моноклинный диоксид циркония марки ЦРО 1.

Из основных материалов готовили смеси следующих составов: чистый кордиерит (1), кордиеритовая смесь с добавкой 5 % мас. ZrO_2 (2), кордиеритовая смесь с 10 % ZrO_2 (3), кордиеритовая смесь с 15 % ZrO_2 (4). Также из основных материалов готовили смесь, которую насыщали водным раствором оксихлорида циркония (из расчета получения 5 %, 10 % и 15 % мас. ZrO_2): смесь — с 5 % ZrO_2 (5); смесь — с 10 % ZrO_2 (6); смесь — с 15 % ZrO_2 (7).

Смешение и помол материалов проводили в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (ФРГ). Подготовленную смесь обжигали для синтеза в муфельной печи Nabertherm P310 (ФРГ) при температуре 1000 °C 1 ч.

Для проведения реологических исследований в лабораторном инжекторе готовили шликера путем добавления к измельченным материалам парафина, олеиновой кислоты и Castament FS 10.

Изучение реологических свойств шликеров проводили согласно [8] на цифровом вискозиметре Брукфильда LVDV-II+ Pro.

Формование образцов осуществляли методом литья под давлением термопластичных шликеров.

Сформованные образцы подвергали термообработке в электропечи при температуре 900 °С для удаления связки, а затем окончательное спекание образцов проводили в интервале температур 1300—1400 °С.

Определение открытой пористости и кажущейся плотности осуществляли стандартными методами согласно ГОСТ 473.4—81.

Проведение исследований механической прочности при сжатии выполняли по методу диаметрального сжатия [9].

Фазовый состав материалов после термообработки исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-1,5, CuK_α с никелевым фильтром).

Для определения термостойкости использовали стандарт ЕН 820-3:2004, согласно которому термостойкость характеризовали перепадом температур ΔT , при котором происходит появление трещин на образцах.

Исследование микроструктуры полученных керамических образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-7001 F.

Имитационное облучение образцов проводили на линейном ускорителе электронов КУТ-1 в поле облучения с энергией γ -квантов ~ 5 МеВ ($E_{\text{max}} = 10$ МеВ) до дозы 1 МГр. Испытания проводили до максимальной дозы облучения ~ 1 МГр.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана зависимость напряжения сдвига и логарифма вязкости шликеров от скорости сдвига при разных температурах.

Как видно из рис. 1, наибольшее значение вязкости при всех ис-

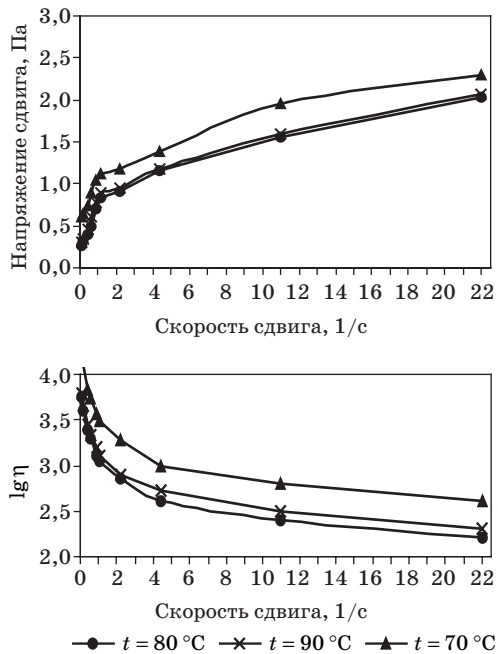


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига и логарифма вязкости шликеров от скорости сдвига при разных температурах

следованных скоростях сдвига имеют шликера с температурой 70 °С. С увеличением температуры в шликерах с 70 до 80 °С установлено существенное снижение вязкости. Дальнейшее увеличение температуры до 90 °С значительно не влияет на вязкость шликеров, поэтому температура шликеров 80 °С является оптимальной.

Шликера характеризуются подобной склонностью к структурообразованию. Наибольшую способность к структурообразованию имеют шликера с температурой 70 °С, их значения напряжения сдвига наибольшие при всех скоростях сдвига. Увеличение температуры в шликерах с 70 до 80 °С приводит к значительно меньшей способности к структурообразованию, которое фактически не изменяется при дальнейшем увеличении температуры до 90 °С.

Таким образом, установлено, что шликера имеют лучшие литьевые характеристики при температуре 80 °С, поэтому дальнейшие исследования проводили при этом значении температуры.

В табл. 1 приведены свойства керамических образцов, полученных разными методами.

Таблица 1

Свойства керамических образцов в зависимости от состава и способа получения

Способ получения	Со- став кера- мики	Свойства керамических образцов			
		Открытая пористость, %	Относительная плотность, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Термостойкость ΔТ, °С
Смещение и термообработка	1	10—15	85	70—80	400
	2	10—15	85	70—80	400
	3	7—10	≥90	80—90	500
	4	5—10	≥90	80—90	500
Насыщение и термообработка	5	5—10	≥90	100	500
	6	1—3	≥95	120	500
	7	1—3	≥95	120	500

Анализ приведенных в табл. 1 данных свидетельствует о том, что образцы керамики, полученные способом перемешивания и термообработки (состав 1), характеризуются идентичными показателями с образцами, которые были получены таким же способом, но с добавкой 5 % ZrO₂ (состав 2). Их открытая пористость составляет 10—15 %, относительная плотность —

85 %, предел прочности при сжатии — 70—80 Н/мм². Образцы с добавкой 10 и 15 % ZrO₂ (составы 3, 4), полученные способом перемешивания, имеют также идентичные свойства, которые по своим показателям превышают показатели образцов смеси состава чистого кордиерита. Их открытая пористость составляет 5—10 %, относительная плотность — 90 %, предел прочности при сжатии — 90 Н/мм².

Образцы керамики, полученные с использованием способа насыщения с дальнейшей термообработкой, характеризуются более высокими показателями свойств в сравнении с образцами, полученными способом смешения. При этом образцы с добавкой 10 и 15 % ZrO₂ (составы 6, 7) имеют наименьшую открытую пористость — 1—3 %, наибольшие показатели относительной плотности, которая составляет ≥ 95 %, и наибольший предел прочности при сжатии — 120 Н/мм².

Таким образом, на основании проведенных исследований характеристик керамики показано, что образцы, полученные способом насыщения с дальнейшей термообработкой, имеют более высокие показатели свойств по сравнению с образцами, полученными способом смешивания.

Поскольку свойства керамики в значительной мере определяются ее структурой, для пояснения полученных результатов были проведены электронномикроскопические исследования.

На рис. 2 показана структура керамических образцов, полученных с применением способа насыщения с дальнейшей термообработкой, состав 6 (рис. 2, а), в сравнении с образцами, полученными способом смешивания, состав 3 (рис. 2, б).

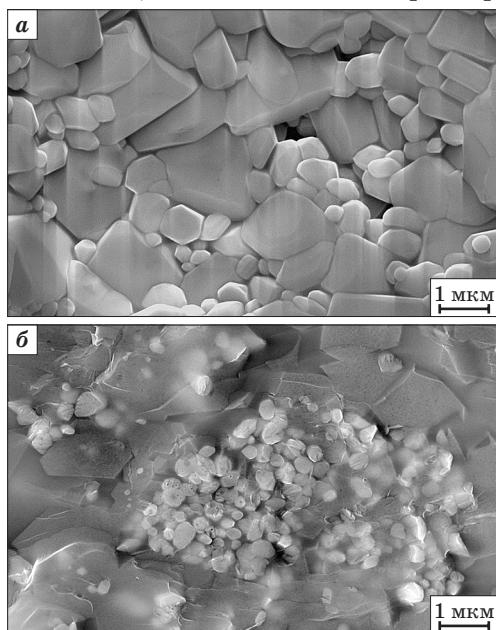


Рис. 2. Структура керамических образцов, полученных способом насыщения с дальнейшей термообработкой, состав 6 (а), и способом смешивания, состав 3 (б)

Как видно из рис. 2, образцы, полученные с применением способа насыщения с дальнейшей термообработкой, характеризуются достаточно плотной и мелкокристаллической структурой, представленной в основном кордиеритовой составляющей и равномерно распределенными зернами циркона, что подтверждает фазовый анализ (рис. 3). Структура образцов, полученных способом смешивания и спеканием оксидов, также представлена в основном кордиеритом, но мелкокристаллический циркон, образовавшийся в структуре, распределен неравномерно.

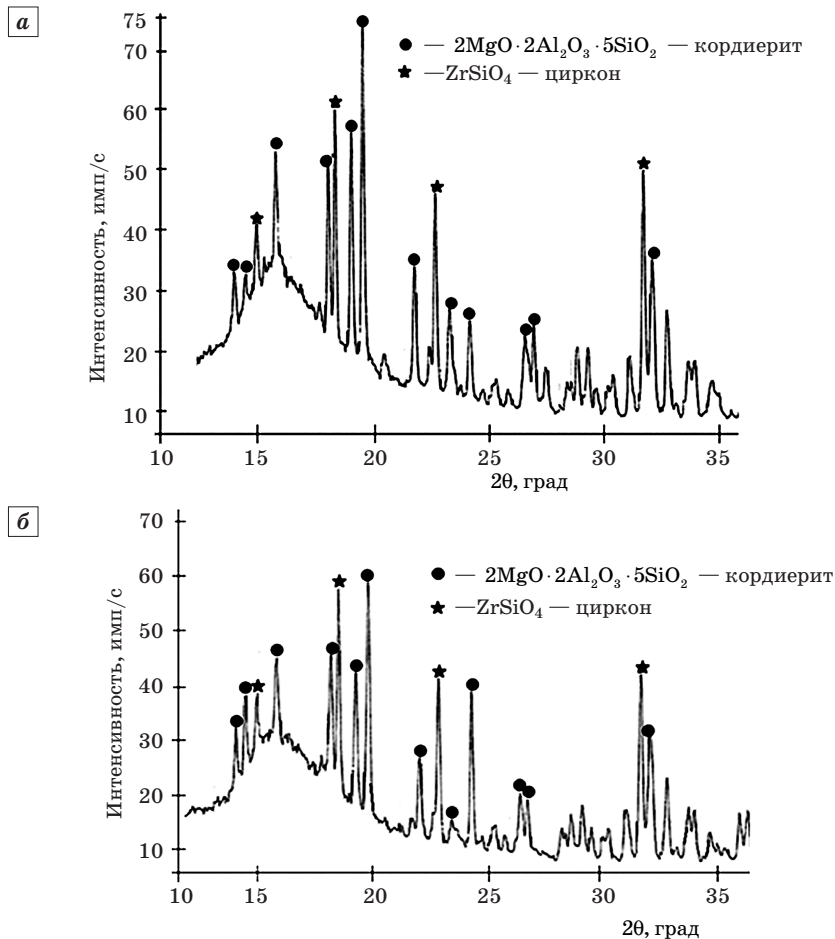


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных с применением способа насыщения с дальнейшей термообработкой, состав 6 (а), и способом смешивания, состав 3 (б)

Таким образом, электронномикроскопическое исследование образцов показало, что повышенные значения свойств керамики, полученной с применением способа насыщения с дальнейшей термообработкой, определяются ее плотной и мелкокристаллической структурой, представленной в основном кордиеритовой составляющей и равномерно распределенными зернами циркона, что подтверждает фазовый состав полученных образцов.

Для проведения исследований влияния γ -излучения на свойства образцов были выбраны кордиерит (состав 1) и кордиерит с цирконом (состав 6), полученный с применением способа насыщения с дальнейшей термообработкой.

В табл. 2 приведены показатели свойств керамических образцов до и после γ -облучения. Из таблицы видно, что облучение образцов до дозы 1 МГр не привело к существенному снижению свойств материалов.

Таблица 2

Свойства керамических образцов до и после γ -облучения

Состав образцов	Свойства необлученных /облученных образцов			
	Открытая пористость, %	Относительная плотность, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Термостойкость, ΔT , °С
Кордиерит	10—15 / 12	$\geq 85 / 85$	70—80 / 70	400 / 400
Кордиерит с цирконом	1—3 / 3	$\geq 95 / 95$	120 / 115	500 / 500

Заключение

Проведены исследования по получению кордиерито-цирконовой керамики. В результате проведенных исследований влияния разных способов введения в кордиеритовую керамику добавки диоксида циркония на ее свойства показана эффективность введения указанной добавки способом насыщения кордиеритовой смеси оксихлоридом циркония с последующей термообработкой. Образцы, полученные методом литья термопластичных шликером с последующим высокотемпературным спеканием при температуре 1400 °С, характеризуются наибольшими показателями физико-механических свойств.

Исследованиями микроструктуры и фазового состава образцов установлено, что высокие показатели свойств керамики

определяются плотной и мелкокристаллической структурой, представленной в основном кордиеритовой составляющей и равномерно распределенными зёрнами циркона.

На основании исследований радиационной стойкости разработанной керамики показано, что облучение образцов до дозы 1 МГр не привело к значительному снижению свойств исследуемых материалов, поэтому полученная керамика является перспективной для применения в качестве защитного материала при обращении с РАО.

Библиографический список

1. Установление оптимальных параметров процесса электроконсолидации для получения керамик Nb_2 и ZrV_2 / [Саенко С. Ю., Светличный Е. А., Лобач К. В., Сурков А. Е.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — С. 141—146.

2. Получение стеклокерамических и керамических материалов для изоляции радиоактивных отходов / С. В. Габелков, Д. С. Логвинков, С. Ю. Саенко [и др.] // ВАНТ. — 2003. — № 5. — С. 172—174. — (Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (13)).

3. Рудычев Е. В. Моделирование радиационных характеристик композитных керамик для контейнеров хранения радиоактивных отходов / Е. В. Рудычев, С. Ю. Саенко, М. А. Хажмурадов // Ядерна та радіаційна безпека. — 2010. — Вип. 3. — С. 41—47.

4. Аввакумов Е. Г. Кордиерит — перспективный керамический материал / Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1999. — С. 166.

5. Терещенко И. М. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / Терещенко И. М., Попов Р. Ю. // Огнеупоры и техн. керамика. — 2007. — № 12. — С. 35—38.

6. Oh Y. J. Microstructure and mechanical properties of cordierite ceramics toughened by monoclinic of zirconia / Oh Y. J., Oh T. S., Yang H. J. // Journal of Materials Science. — 1991. — Vol. 26, N 23. — P. 6491—6495.

7. Chan K. S., Nicoletta D. P., Furman B. R., Wellinghoff S. T., Rawls H. R., Pratsinis S. E. Fracture toughness of zirconia nanoparticle-filled dental composites // Journal of Materials Science. — 2009. — Vol. 44, Issue 22. — P. 6117.

8. D 2196-99 Test methods for rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield) viscometers. — Philadelphia : ASTM Committee D-1, 1999. — P 214—217.

9. Седоков Л. М., Мартыненко А. Г., Симоненко Г. А. Радиальное сжатие как метод механических испытаний // Заводская лаборатория. — № 1. — 1977. — Т. 43. — С. 98—100.

Рецензент канд. техн. наук Костырко И. Ю.