

На правах рукописи

КОРМЩИКОВА ЗИНАИДА ИЛЬИНИЧНА

**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ МАЛОЖЕЛЕЗИСТЫХ
БОКСИТОВ**

05. 16. 06 - Порошковая металлургия и композиционные
материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2000 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Бокситы являются основным сырьем для производства алюминия, глинозема и находят ограниченное применение для изготовления огнеупоров. В последнее время появились новые направления использования маложелезистых бокситов, связанные с получением керамики и композитов, но они ориентированы исключительно на высокомолекулярные бокситы ($Al_2O_3/SiO_2 \geq 20$). Следует отметить, что создание керамических материалов из чистого глинозема требует введения модифицирующих добавок с целью оптимизации технологических процессов и достижения высоких эксплуатационных характеристик изделий. Маложелезистые высокомолекулярные бокситы изначально содержат требуемые компоненты в допустимых количествах, следовательно, можно исключить из схемы изготовления алюмооксидной керамики стадию получения чистого глинозема. С другой стороны, непостоянство химического состава данного вида сырья ограничивает использование бокситов для получения на их основе керамических материалов.

Маложелезистые бокситы Среднего Тимана по своему минеральному и химическому составу подобны бокситам, которые используются в мировой огнеупорной и керамической промышленности. Поэтому актуально проведение исследований по разработке физико – химических и технологических принципов получения технической керамики с прогнозируемыми и стабильными свойствами на их основе. Кроме того, большое значение имеет также возможность вовлечения в сырьевую базу бокситов с высоким содержанием оксида кремния (низкомолекулярных), широко представленных и в данном месторождении.

Цели и задачи работы. Цель работы заключается в разработке основ технологии получения керамических материалов на основе маложелезистых бокситов, отвечающих требованиям для технической керамики. Основными задачами работы являются:

1. Выявить закономерности влияния минерального, химического, дисперсного состава, условий обжига на процессы спекания,

фазообразования, формирования микроструктуры в многокомпонентной оксидной системе боксит - модифицирующие добавки.

2. Провести анализ факторов, влияющих на уровень и стабильность механических характеристик бокситовой керамики.

3. Установить технологические особенности и разработать общую технологическую схему получения материалов на основе известных маложелезистых бокситов.

Научная новизна. Впервые разработаны критерии оптимизации способа получения керамики с использованием природного минерального сырья на примере маложелезистых бокситов Среднего Тимана за счет целенаправленного формирования элементов микроструктуры, обеспечивающих стабильные свойства керамического материала.

Практическая значимость. Выполненные исследования являются основой для создания и развития безотходной технологии переработки маложелезистых бокситов. Использование бокситов в качестве исходного сырья для получения технической керамики позволяет избежать дорогих технологических стадий подготовки исходных мелкокристаллических неагломерированных порошков.

Защищаемые положения. 1) На величину и стабильность физико – механических характеристик керамики на основе бокситов положительное действие оказывает добавка диоксида титана, позволяющая уменьшить негативное влияние природных примесей на свойства керамических материалов. 2) Фторидная модифицирующая добавка способствует формированию анизотропных зерен структурообразующих фаз трещиностойкой керамики на основе бокситов. 3) Разработанная технологическая схема получения керамических материалов с прогнозируемым уровнем свойств, модифицированных добавками диоксид титана – фторид кальция, позволяет использовать бокситы с кремниевым модулем от 2,5 и выше.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на XIII Коми республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 1997 г.); Всероссийской конференции “Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего

назначения на основе синтетических и природных материалов” (Сыктывкар, 4 – 7 сентября, 1997 г.); XV научно-технической конференции “Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов” (Обнинск, 15-18 сентября 1998г.); Апрельские чтения “Вузовская наука - экономике, производству, образованию” (Сыктывкар, 19-23 апреля 1999 г.); 7-м Международном симпозиуме “Fracture Mechanics of Ceramics” (Москва, 20-22 июля 1999 г.); Всероссийской конференции “ Химия твердого тела и функциональные материалы” (Екатеринбург, 24-26 октября 2000 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в центральных рецензируемых журналах, 1 статья в сборнике, 5 тезисов докладов, получен 1 патент на изобретение и положительное решение на заявку.

Структура и объем работы. Работа содержит 145 страниц машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, списка литературы и приложений. Содержит 47 рисунков, 32 таблицы, библиографический список из 140 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введение обоснована актуальность, показана научная новизна и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе дана краткая характеристика бокситового сырья, рассмотрен минеральный и химический состав среднетиманских бокситов.

Представлены современные способы переработки бокситов, конечными продуктами которых являются глинозем и керамические материалы. Рассмотрены проблемы создания прочных и трещиностойких керамических поликристаллических материалов. Проанализированы принципы выбора модифицирующих добавок, позволяющих управлять процессами спекания и формирования микроструктуры в керамических материалах на основе оксида алюминия. Обзор литературных источников позволил сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

В главе 2 представлен объект исследования–бокситы Среднего Тимана. Химический состав исследованных представительных проб основных

групп маложелезистых бокситов, мас. %: Al_2O_3 65,1÷82,7; SiO_2 5,2÷25,7; TiO_2 3,6÷8,4; Fe_2O_3 1,2÷4,5; других оксидов (MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3) менее 4. По кремниевому модулю изучаемые бокситы классифицированы как глиноземистые, кремнистые и высококремнистые. По минеральной характеристике – бемит – каолининовые.

Формование образцов керамики из бокситовых порошков (исходных и модифицированных) производилось методами прессования и шликерного литья. В качестве модифицирующих добавок использованы фторидная (CaF_2) и оксидные (MgO , TiO_2) добавки.

Спекание материалов проводилось на воздухе и в условиях вакуума при температурах 1300–1550⁰С.

Для исследования состава и структуры исходных материалов и керамики на основе бокситов (далее бокситовая керамика) использованы следующие методы: химический анализ, седиментационный анализ, термический анализ, рентгенофазовый анализ, определение массовой доли компонентов, количественный рентгеноспектральный микроанализ, петрография и морфологический анализ микроструктуры. Комплекс методов по исследованию свойств материалов включал в себя: определение прочности (при 20⁰С) в условиях трехточечного изгиба, коэффициента интенсивности напряжений на образцах SENB-типа, модуля упругости, микротвердости, статистических параметров прочности, динамической усталости и стойкости к резким перепадам температур.

В третьей главе рассмотрены особенности фазообразования и формирования микроструктуры керамики при высокотемпературной обработке бокситов. Установлено, что наиболее плотные образцы керамики могут быть получены из бокситов, предварительно обожженных при 1300⁰С (табл.1). Использование непрокаленных и обожженных при 800⁰С порошков бокситов значительно интенсифицирует спекание материала, но приводит к значительной усадке материала, что связано с процессами дегидратации компонентов бокситов.

Спекание образцов бокситовой керамики происходит по жидкофазному механизму. Основными кристаллическими фазами получаемого материала являются корунд, муллит и твердый раствор на основе тилита

($\text{Al}_2\text{TiO}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{TiO}_5 \cdot \text{Ti}_3\text{O}_5$). В зависимости от кремниевого модуля и химического состава бокситов соотношение этих фаз в материале различно (табл.2).

Таблица 1

Характеристики материалов, полученных из бокситов, предварительно обожженных при различных температурах.

$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Пористость, %	Объемная усадка, %
Бокситы, предварительно обожженные при 800°C			
< 1500	< 3,2	до 2	до 50
Бокситы, предварительно обожженные при 1300°C			
>1550	< 3,5	0	до 40

Таблица 2

Фазовый состав спеченных бокситов

Тип бокситов	Al_2O_3 SiO_2	Массовая доля вещества, %			
		Корунд	Муллит	Тиалит	Стеклофаза
Глиноземистые	15,64	74 – 78	4 – 6	~ 12	6 – 8
Кремнистые	5,96-8,51	47 – 73	6 – 26	~ 6	16 – 24
Высококремнистые	2,52-3,73	43 – 48	> 34	~ 4	15 – 19

Все кристаллические фазы, формирующие микроструктуру керамики, характеризуются наличием в них примесей. По результатам количественного микроанализа составлены кристаллохимические формулы этих фаз (табл. 3).

Таблица 3

Кристаллохимические формулы фаз, образующихся в бокситовой керамике в процессе термической обработки

Кристаллические фазы	Кристаллохимические формулы	Значения коэффициентов
Корунд	$(\text{Al}_{1-x-y-z}\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{Si}_z)_2\text{O}_3$	$x \leq 0,04, y \leq 0,02, z \leq 0,05$
Муллит	$(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y)_6\text{SiO}_{13}$	$x \leq 0,05, y \leq 0,06$
Тиалит	$(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y)_2\text{TiO}_5$	$x \leq 0,14, y \leq 0,12$

С одной стороны наличие примесей в кристаллических решетках структурообразующих фаз усиливает процессы спекания и способствует

росту зерен неизометричной пластинчатой и столбчатой формы, которые наиболее благоприятны для формирования микроструктуры трещиностойкого материала. С другой стороны в процессе обжига усиливаются процессы рекристаллизации, что приводит к формированию неоднородной микроструктуры материала. Средний размер зерен 5-7 мкм, отдельных до 25 мкм, поры размером до 70 мкм. Закрытая пористость составляет от 5 до 13 % объема материала.

Механические характеристики полученных материалов зависят от кремниевого модуля бокситов. Наиболее высокими механическими характеристиками обладает керамика из глиноземистых и кремнистых ($Al_2O_3/SiO_2 > 7$) бокситов (рис.1, табл.2). С уменьшением кремниевого модуля до 3 наблюдается тенденция к снижению механических свойств керамики, с переходом к высококремнистым бокситам уровень механических свойств повышается.

Зависимость механических характеристик бокситовой керамики от содержания SiO_2

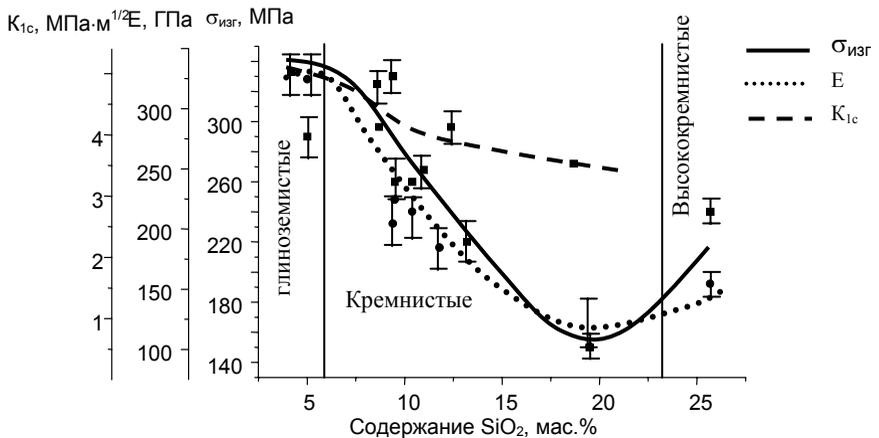


Рис.1

Зависимость свойств керамики от кремниевого модуля бокситов объясняется различием фазового состава материала (табл.2). Глиноземистая керамика содержит большее количество корундовой фазы.

При переходе к кремнистым бокситам в материале уменьшается количество корундовой фазы и увеличивается содержание силикатной аморфизированной зернограничной фазы. В керамике из высококремнистых бокситов примерно равное количество корунда и муллита при меньшем содержании стеклофазы.

Таблица 4

Свойства керамических материалов на основе исходных бокситов

Al_2O_3/SiO_2	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	E, ГПа	m	n
> 8	3,2-3,6	230-330	4,2-5,1	200-320	~9,4	28-77
>3, < 8	2,9-3,2	80-180	3,6-4,2	120-180	~7,6	~22
~ 2,5	3,0-3,2	150-200	~ 4,1	150-180	~13	~20

Уровень механических характеристик керамики из бокситов нестабилен. Значения модуля Вейбулла m меньше 10 указывают на неоднородность микроструктуры материала. Невысокие значения показателя n в динамическом уравнении распространения трещины указывают на значительную чувствительность материала к докритическому росту трещины.

Следовательно, использование бокситов в качестве исходных для изготовления технической керамики возможно, но при этом необходимо получить однородную микроструктуру материала.

В четвертой главе представлены результаты модифицирования бокситовой керамики добавками CaF_2 , MgO , TiO_2 . Фторид кальция способствует образованию легкоплавких эвтектик, снижает температуру фазовых переходов оксида алюминия, стимулирует образование центров кристаллизации жидкой фазы, в его присутствии формируются зерна корунда пластинчатой формы.

На модельных составах было установлено, что при термической обработке шихтовых смесей в присутствии CaF_2 формируются различные кристаллические фазы (табл.5), которые образуют легкоплавкие эвтектики при окончательном обжиге материала. Жидкая фаза появляется при 800 –

850⁰С, что способствует спеканию материала при более низких температурах.

Таблица 5

Кристаллические фазы, формирующиеся в модельных составах

Температура, ⁰ С	1100	1250
Кристаллические фазы	AlF ₃ , Mg(Al,Fe) ₂ O ₄ , CaSiO ₃ , Mg ₂ SiO ₄ , MgF ₂ , CaTiF ₄ , Ca ₃ Si ₂ O ₄ , Mg ₂ TiO ₄ , MgSiO ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , (Al,Fe) ₂ TiO ₅ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈

Исследования процессов образования шпинельной и тиалитовой фаз в модельных образцах позволили установить, что ряд оксидов, являющихся примесями в бокситах, образуют твердые растворы в шпинели и тиалите. На основании количественного микроанализа фаз в бокситовой керамике кристаллохимические формулы шпинели: (Mg_{1-x-y},Mn_x,Fe_y)(Al_{1-m-n-k}Ti_m,Fe_n,Cr_k)₂O₄, где x < 0,02, y < 0,1, m < 0,07, n < 0,07, k < 0,03; тиалитовой фазы: (Al_{1-x-y}Ti_xFe_y)₂(Ti_{1-a-b}Mg_aCa_b)O₅, где x < 0,31, y < 0,10, a ≈ 0,01, b ≈ 0,01.

Керамические материалы, полученные из бокситов с добавками в первом случае CaF₂ + MgO, во втором CaF₂ + TiO₂ различаются фазовым составом (табл.6), температурами обжига и свойствами.

Таблица 6

Фазовый состав модифицированной бокситовой керамики (мас.%)

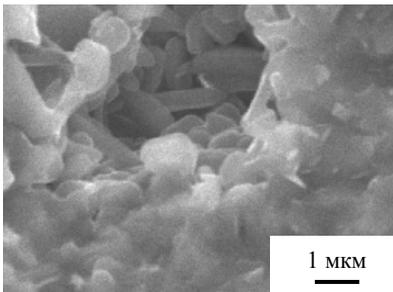
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Тип добавки	
	CaF ₂ + MgO	CaF ₂ + TiO ₂
15,62	корунд – до 82 муллит – до 4 тиалит – до 10 зернограничная фаза – шпинель + оливины	корунд – до 75 муллит – до 5 тиалит – до 11 зернограничная фаза – анортит + кварц
8,06	корунд – до 56 муллит – до 4 тиалит – до 4 зернограничная фаза – шпинель + оливины	корунд – до 67 муллит – до 7 тиалит – до 7 зернограничная фаза – анортит + фаялит
5,96	корунд – до 65 муллит – до 12 тиалит – до 4 зернограничная фаза – шпинель + оливины	корунд – до 63 муллит – до 22 тиалит – до 7 зернограничная фаза – анортит + кварц

Добавки оксида магния, также как и примеси других соединений Mg в бокситах, значительно снижают температуру образования жидкой фазы за счет образования силикатов.

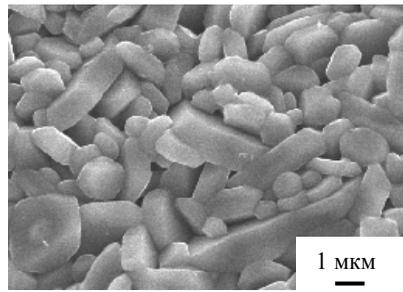
Добавки диоксида титана в порошки бокситов расширяют интервалы спекания и улучшают качество керамического материала.

Образцы керамики, модифицированные рассмотренными добавками, различаются микроструктурой. В керамике с добавками оксида магния большее количество аморфизированной зернограницной фазы, тогда как в материале с добавками диоксида титана микроструктура хорошо окристаллизована (рис.2).

Микроструктура модифицированной бокситовой керамики



с добавками $\text{CaF}_2 + \text{MgO}$



с добавками $\text{CaF}_2 + \text{TiO}_2$

Рис.2

Корундовые зерна в модифицированной керамике имеют форму округлых пластинок. Закрытая пористость составляет 10 % для материала, спеченного на воздухе и 5 – 6 % для материала, спеченного в условиях вакуума.

По результатам количественного микроанализа составлена кристаллохимическая формула корундовой фазы, сформированной в материале с рассмотренными добавками (табл.7).

Относительная чистота корундовой фазы в бокситах с увеличенным содержанием TiO_2 обязана именно титановой фазе (твердый раствор $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5\text{-Ti}_3\text{O}_5$). Часть позиций алюминия замещаются атомами Fe и Ti, оксидные примеси (Fe_2O_3 , MgO , CaO) образуют твердые растворы на

основе аносовита путем частичного замещения титана катионами 2-х и 3-х валентных металлов. Жидкая фаза облегчает диффузию примесных элементов в тиалитовую фазу, а структура тиалита способна принять эти примеси.

Таблица 7

Кристаллохимические формулы фаз в бокситовой керамике

Тип добавки	Фаза	Значения коэффициентов
$\text{CaF}_2 + \text{MgO}$	Корунд $(\text{Al}_{1-x-y-z-k-m}\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{Si}_z\text{Mg}_k\text{Ca}_m)_2\text{O}_3$	$x \leq 0,02, y \leq 0,01, z \leq 0,05,$ $k \leq 0,01, m \leq 0,01$
$\text{CaF}_2 + \text{TiO}_2$		$x \leq 0,01, y \leq 0,008, z \leq 0,02,$ $m \leq 0,005$

Механические характеристики керамики с добавками $\text{CaF}_2 + \text{MgO}$ представлены в табл. 8. Полученные результаты показали, что бокситовая керамика, модифицированная этими добавками, не удовлетворяет требованиям для технической керамики по следующим критериям: необходимость индивидуального подбора температуры обжига для каждой группы бокситов, узкий интервал спекания и недостаточно стабильный уровень механических характеристик.

Таблица 8

Свойства бокситовой керамики, модифицированной $\text{CaF}_2 + \text{MgO}$

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$K_{1с}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Модуль Вейбулла, m	E, ГПа
15,64	3,6	250-290	4,8	11,8	90-200
8,06	3,3	165-260	4,3	-	
5,96	3,1	135-250	3,8	8,3	
2,52	2,9	160-260	4,5	-	

Бокситовая керамика, модифицированная добавками $\text{CaF}_2 + \text{TiO}_2$ имеет более высокие и стабильные механические характеристики. Зависимость механических характеристик от кремниевого модуля сохраняется.

На свойства бокситовой керамики существенное влияние оказывают технологические особенности: дисперсность исходных порошков бокситов, количество вводимой добавки диоксида титана, условия обжига.

Высокая дисперсность порошков бокситов на стадии шихтового обжига способствует более интенсивному взаимодействию компонентов, снижению температуры образования жидкой фазы и увеличению ее количества. Полученные материалы отличаются фазовым составом, микроструктурой и механическими характеристиками (табл. 9, рис.3).

Таблица 9

Свойства модифицированной керамики, полученной из порошков бокситов различной дисперсности (пример глиноземистых бокситов)

Размеры частиц исходных порошков, мкм	3-6	5-200
$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	1320	1360-1420
Доля корунда в материале, мас.%	42-43	69-75
$K_{1c}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	3,4 -3,8	5,1-5,5
$\sigma_0, \text{МПа}$	238 ± 53	343 ± 24
Модуль Вейбулла, m	$7,9\pm 0,2$	$17,3\pm 1,1$

Функции распределения прочности для образцов бокситовой керамики; а) – полученной из тонких исходных порошков, б) – из грубых порошков

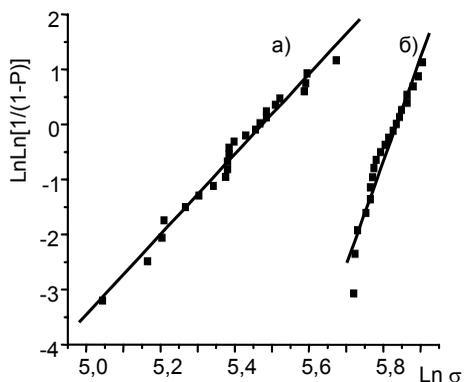


Рис. 3

Представленные данные позволяют заключить, что использование преимущественно полидисперсных порошков бокситов позволяет получать материалы с меньшим количеством стеклофазы и более высокими механическими характеристиками.

Оптимальным количеством добавки диоксида титана в порошки бокситов является 2 мас.%. Увеличение количества этой добавки приводит к уменьшению количества корундовой фазы и снижению уровня прочностных свойств материала (табл.10).

Исследованы свойства материалов, обожженных в вакууме, на воздухе с медленным охлаждением и на воздухе с быстрым охлаждением (закалкой) (табл.11, рис. 4, 5). Условия вакуума позволяют получить более плотный материал с высоким уровнем механических характеристик.

Эффект закалки является альтернативой вакуумному обжигу, а уровень свойств материалов практически не отличается от свойств материалов, полученных спеканием в вакууме. Наиболее низкий уровень прочностных характеристик у материалов, обожженных на воздухе с медленным охлаждением.

Таблица 10

Зависимость свойств керамики от количества вводимой добавки TiO_2

Количество вводимого TiO_2 , мас. %	Исходное содержание TiO_2 , мас. %	Верхний предел обжига, $^{\circ}C$	ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	$K_{1с}$, МПа·м ^{1/2}
2	3,96	1430	3,31	290-310	5,2
4		1390	3,23	260-270	4,4
5		1360	3,09	230-240	3,5

Таблица 11

Характеристики керамики, полученной при различных условиях обжига бокситов (модуль 7,48) с модифицирующими добавками $CaF_2 + TiO_2$.

Условия обжига	$T_{обж}$, $^{\circ}C$	ρ , г/см ³	E, ГПа	σ_0 , МПа	m	n
Вакуум	1370, $\tau=1,5$ ч.	3,56	150	312	14,7	51,8
Воздух			103	204	10,9	25,3
Закалка			148	307	13,5	48,4

Функции распределения прочности для образцов керамики, полученной при различных условиях обжига модифицированных бокситов

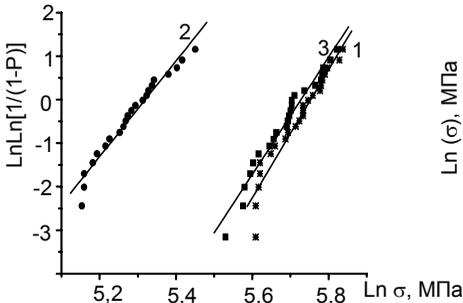


Рис. 4

Соотношение между разрушающим напряжением и скоростью деформирования образцов бокситовой керамики, полученной при различных условиях обжига

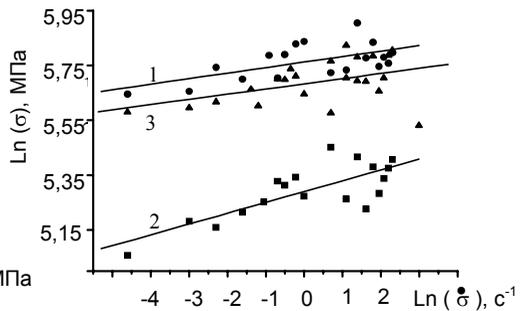


Рис. 5

1 - ●-вакуум; 2 - ■-воздух, охлаждение с печью 3 - ▲-воздух, закалка

Значения модуля Вейбулла больше 10 свидетельствуют о достаточно однородной микроструктуре материала. По сравнению с керамикой из немодифицированных бокситов тиалит-муллит-корундовая керамика менее чувствительна к докритическому росту трещины, коэффициент n в данном случае увеличен более чем в 2 раза.

Температурно-временные режимы спекания керамики из бокситов с различным кремниевым модулем, которые являются оптимальными для получение плотного материала с однородной микроструктурой, представлены на рис.б.

Зависимость времени изотермической выдержки от температуры обжига для бокситовых материалов.

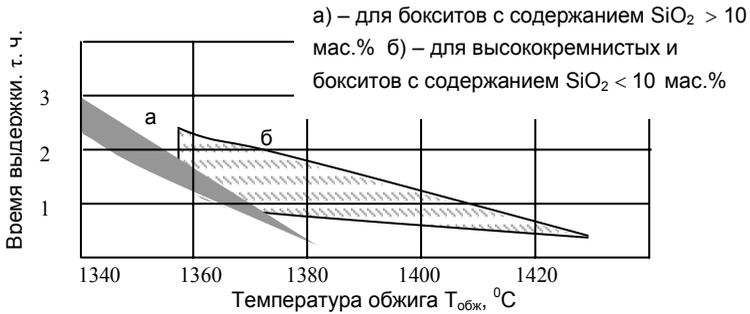


Рис. 6

Обогащение кремнистых бокситов глиноземом и доведение отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ до 8 и выше позволяет существенно улучшить механические характеристики материала (табл.12).

Таблица 12

Свойства модифицированной керамики из исходных и обогащенных бокситов.

Кремниевый модуль	Модифицирующие добавки	$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$K_{1c}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
Исходный 5,96	CaF ₂ + TiO ₂ по 2 мас.%	1350 – 1370 (вакуум)	250-290	3,8-4,5
Обогащенный 8,5		1370 – 1410 (вакуум)	330-370	4,3-4,8

Результаты испытания модифицированной бокситовой керамики на термостойкость в режиме $1100 - 20^{\circ}\text{C}$ (воздух) представлены на рис. 7. Лучшей устойчивостью к резким перепадам температуры обладают материалы, спеченные на воздухе с медленным охлаждением (рис. 7, а). Высокий уровень прочности материалов, спеченных в условиях вакуума и на воздухе с закалкой, сохраняется лишь в течение 5 термоциклов (рис.7, б).

Зависимость прочности модифицированной бокситовой керамики от числа термоциклов ($1100^{\circ}\text{C}- 20^{\circ}\text{C}$ воздух)

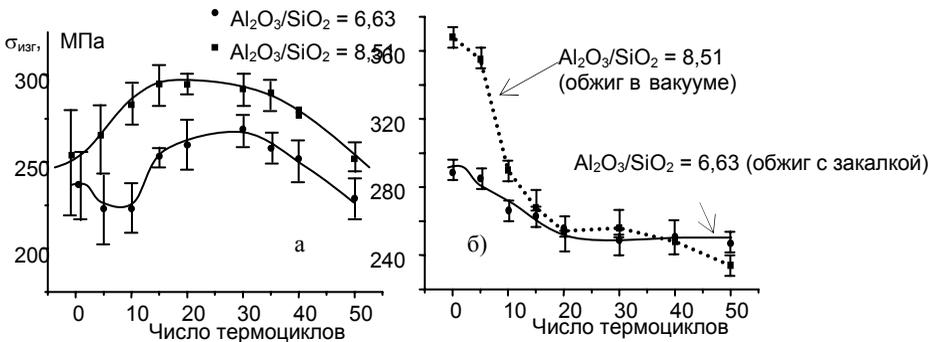


Рис. 7

В пятой главе на основе результатов проведенных исследований предложена технологическая схема получения керамических материалов из маложелезистых бокситов (рис.8).

Согласно разработанной технологии получены керамические материалы на основе маложелезистых бокситов с различным кремниевым модулем. Уровень их физико – механических, теплофизических свойств и термостойкости сопоставим с керамическими материалами на основе оксида алюминия, спеченным по жидкофазной технологии и превосходит его по ряду важных показателей (трещиностойкость, стабильность прочности) (табл.13).

Технологическая схема получения керамических материалов на основе маложелезистых бокситов

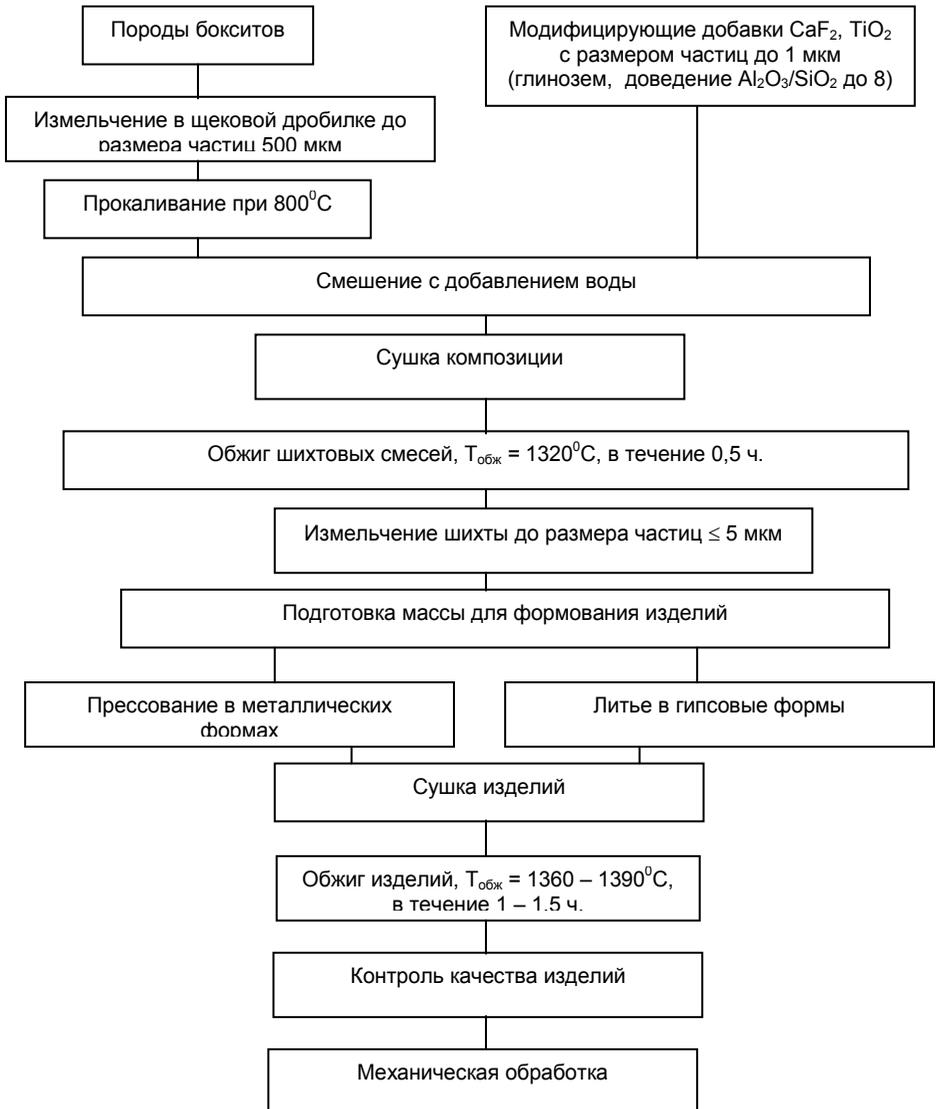


Рис.8

Свойства керамических материалов на основе маложелезистых бокситов,
модифицированных добавками $\text{CaF}_2 + \text{TiO}_2$ (по 2 мас.%)

Свойства материалов в зависимости от условий обжига	Содержание SiO_2 , мас.%	
	менее 10	более 10
Фазовый состав материала, мас.%	корунд 63 – 75 муллит 5 – 12 тиалит 5 – 11	корунд 43 – 63 муллит 12 – 33 тиалит 5 – 7
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,7 – 3,8	до 3,6
Предел прочности при изгибе, МПа (20°C)		
-обжиг на воздухе, охлаждение с печью	230 – 250	210 – 230
-обжиг на воздухе, закалка	290 – 320	250 – 280
-вакуумный обжиг	350 – 370	220 – 300
Трещиностойкость, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ (20°C)		
-обжиг на воздухе, охлаждение с печью	3,9 – 4,8	3,1 – 5,5
-обжиг на воздухе, закалка	4,4 – 5,0	3,9 – 5,3
-вакуумный обжиг	4,8 – 5,1	3,8 – 5,4
Модуль упругости, ГПа (20°)	160 – 250	100 – 200
Микротвердость, ГПа (20°)	13	11
Модуль Вейбулла, m		
-обжиг на воздухе, охлаждение с печью	12 – 16	8 – 16
-обжиг на воздухе, закалка	13 – 18	12 – 15
-вакуумный обжиг	14 – 18	12 – 15
Показатель в кинетическом уравнении распространения трещины, n		
-обжиг на воздухе, охлаждение с печью	28 – 40	28 – 32
-обжиг на воздухе, закалка	39 – 48	до 53
-вакуумный обжиг	до 54	30 – 48
Термостойкость, количество теплосмен в режиме $1100 - 20^\circ\text{C}$ (воздух)		
-обжиг на воздухе, охлаждение с печью	50	50
-обжиг на воздухе, закалка	5 – 10	5 – 10
-вакуумный обжиг	5 – 10	5 – 10

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения трещиностойких керамических материалов из маложелезистых бокситов за счет модифицирования исходного сырья добавками CaF_2 и TiO_2 и формирования тиалит-муллит-корундовой микроструктуры.

2. Установлено, что на стадии предварительной термической обработки шихтовых смесей в присутствии фторидной добавки CaF_2 формируются силикатные и фторидные нелетучие фазы. На стадии окончательного обжига керамического материала перечисленные фазы дают легкоплавкие эвтектики, что позволяет снизить температуру спекания материала, а фторидные фазы, кроме того, способствуют росту анизотропных зерен микроструктуры керамики.

3. Показано, что в присутствии добавки диоксида титана формируется тиалитовая фаза, которая концентрирует в своей решетке большинство примесей из бокситов, это приводит к снижению количества примесей в основной структурообразующей корундовой фазе, а также уменьшению силикатных соединений в зернограничной фазе.

4. Установлено, что высокая трещиностойкость получаемых материалов обусловлена элементами микроструктуры, которыми являются корундовые зерна пластинчатой формы, столбчатые зерна муллита, бесформенные зерна тиалитовой и зернограничной фазы анортитового состава.

5. Разработана технологическая схема переработки бокситов, которая позволяет использовать бокситы с кремниевым модулем от 2,5 и выше.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Патент № 2100315 РФ. Способ получения корундовой керамики/ Голдин Б.А., Кормщикова З.И., Кузнецов И.Г., Перминов В.П. 1996
2. Кормщикова З.И. Получение конструкционной керамики на основе бокситов Республики Коми// XIII Коми республиканская молодежная научная конференция: Тез. докл. -Сыктывкар, 1997.-С.184.
3. Получение конструкционной керамики на основе бокситов Республики Коми/ Б.А. Голдин, З.И. Кормщикова, В.П. Перминов, Ю.И. Рябков //Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов: Тезисы докладов Всероссийской конференции. – Сыктывкар, 1997.-С.14.
4. Голдин Б.А., Кормщикова З.И., Рябков Ю.И. Трещиностойкая керамика на основе бокситов// Огнеупоры и техническая керамика.1998. №9. С. 2-7.
5. Рябков Ю.И., Голдин Б.А., Кормщикова З.И. Закономерности формирования микроструктуры трещиностойкой керамики на основе полиминерального сырья//Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов: Тезисы докладов XV научно-технической конференции .-Обнинск, 1998.- С. 16-17.
6. Кормщикова З.И. Исследование механических характеристик керамических композиционных материалов// Вузовская наука - экономике, производству, образованию: Тезисы докладов научной конференции.- Сыктывкар, 1999.- С. 54.
7. Формирование микроструктуры керамики из бокситов/ З.И. Кормщикова, Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков, В.Н. Филиппов // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №3. С.2-7.
8. Голдин Б.А., Кормщикова З.И., Рябков Ю.И. Керамический композит из бокситов Среднего Тимана//Перспективные исследования в области новых неметаллических материалов. Сыктывкар, 1999. С. 66-76 (Труды Института химии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 161).
9. Кормщикова З.И., Голдин Б.А., Рябков Ю.И. Достижение стабильности механических свойств бокситовой керамики // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тезисы докладов Всероссийской конференции. - Екатеринбург, 2000. -С. 186.
10. Положительное решение от по заявке № .Шихта для получения конструкционной глиноземистой керамики и способ изготовления изделий из нее / З.И. Кормщикова, Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков.