

Применение оксида церия для получения керамики с повышенной термической и химической стойкостью

Л.С. Филиппова, А.С. Акимова, Е.С. Пикалов

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Аннотация: В работе представлены результаты исследования влияния оксида церия на процесс спекания и основные физико-химические свойства керамики на основе малопластичной глины с добавлением борной кислоты. Разрабатываемую керамику получали полусухим прессованием при максимальной температуре обжига 1050 °С. Совместное введение оксида церия с борной кислотой способствует жидкофазному спеканию, самоглазурованию поверхности керамики и эффективному заполнению пор и пустот в ней стекловидной фазой. При этом оксид церия повышает тугоплавкость и химическую стойкость стекловидной фазы и выравнивает коэффициенты теплового расширения между кристаллическими и аморфными фазами в составе керамики. Установлено количество оксида церия, позволяющее оптимально повысить термостойкость, химическую стойкость и прочность керамики. Практическое применение разработанного состава шихты позволяет применять сырье малой пластичности в производстве качественной керамики для футеровки аппаратов и оборудования, облицовки промышленных зданий и сооружений и др. изделий, испытывающих механические нагрузки при многократном и резком изменении температур, а также при контакте с агрессивными средами.

Ключевые слова: керамика, термостойкость, химическая стойкость, самоглазурование, малопластичная глина, оксид церия, борная кислота

Введение

В настоящее время керамика и материалы на ее основе широко применяются практически повсеместно, объемы их производства возрастают, а технологии получения постоянно развиваются. С одной стороны, это связано с такими преимуществами керамики, как прочность, огнестойкость, химическая стойкость, диэлектрические характеристики, долговечность, экологичность, морозостойкость, энергоэффективность и эстетичный внешний вид. С другой стороны, это связано с распространенностью глинистого и другого минерального сырья, из которого может быть получена керамика, а также широкими возможностями по модификации керамики при помощи различных функциональных добавок, а также подбора технологических стадий и параметров [1-3].

Всё это позволяет получать и эффективно использовать широкий ассортимент керамических материалов и изделий с характеристиками, обеспечивающими соблюдение нормативных требований для конкретных областей применения и выгодно отличающими керамику от других материалов, применяемых в этих областях [4-6].

Одной областей, где керамика обладает существенными преимуществами, является получение материалов и изделий, способных сохранять конфигурацию и свойства, в первую очередь, прочность, под воздействием высоких температур, циклических изменений температур с большим перепадом значений и при контакте с агрессивными средами. Эта группа материалов и изделий находит применение в химической, металлургической, машиностроительной и ряде других отраслей промышленности для футеровки различных аппаратов и оборудования, облицовки промышленных зданий и сооружений, использования в качестве насадок и фильтров, труб и трубок, фасонных и других изделий [7-9].

Для данной разновидности керамики особенно актуальны такие задачи, как повышение эксплуатационных характеристик изделий в связи с высокими нормативными требованиями и расширение сырьевой базы из-за ограниченности запасов сырья высокого качества. Для решения поставленных задач необходимы подбор функциональных добавок и технологических параметров, позволяющих обеспечить высокое качество изделий с использованием различных сырьевых материалов за счет получения определенных структуры и свойств керамики [7, 10, 11].

Одним из авторов данной работы ранее устанавливалась возможность получения термостойкой при 1000 °С керамики с достаточно высокими значениями эксплуатационных свойств, которая была получена с использованием глины низкой пластичности в качестве основы с

применением борной кислоты в качестве плавня и оксида церия в качестве модифицирующей добавки [12].

Целью данного исследования является оценка влияния оксида церия на основные свойства керамики и определение его содержания для получения наибольших показателей термической и химической стойкости.

Объекты и методы исследования

Основой шихты являлась глина Суворотского месторождения Владимирской области следующего состава (в мас. %): 67,5 SiO₂; 10,75 Al₂O₃; 5,85 Fe₂O₃; 2,8 CaO; 1,7 MgO; 2,4 K₂O; 0,7 Na₂O [11, 13]. Данная глина отличается числом пластичности 5,2 [11], поэтому, в соответствии с ГОСТ, 9169-2021 относится к малопластичным. Глину предварительно высушивали до постоянной массы при температуре 130 °С и измельчали до фракции с размером частиц не более 0,63 мм.

Плавнем и флюсующе-упрочняющей добавкой в составе шихты являлась борная кислота марки В 2-го сорта по ГОСТ 18704–78, содержащая не менее 98,6 мас. % основного компонента, а в качестве модифицирующей добавки и для получения эффекта самоглазурования в шихту добавляли оксид церия по СТО 00203789-060-2013, содержащий не менее 99,8 мас. % основного компонента.

Для получения образцов керамики компоненты шихты последовательно перемешивали в сухом и влажном состояниях до получения однородной формовочной смеси с влажностью 8 мас. %. Образцы получали одноступенчатым прессованием при давлении 15 МПа, и обжигали их с выдержкой при температуре 1050 °С. Содержание борной кислоты во всех составах шихты составляло 5 мас. %, что обеспечивает самоглазурование керамики и не приводит к избытку стекловидной фазы при выбранных технологических параметрах [12].

У образцов определяли кажущуюся плотность (ρ , кг/м³) по ГОСТ 473.4-81, кислотостойкость (КС, %) по ГОСТ 473.1-81, щелочестойкость (ЩС, %) по ГОСТ 473.1-81, термостойкость (ТС, теплосмен) по ГОСТ 473.5-81 при температуре 1000 °С, прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) по ГОСТ 473.6-81 и изгиб ($\sigma_{изг}$, МПа) по ГОСТ 473.8-81, открытую ($P_{отк}$, %) и общую ($P_{общ}$, %) пористость по ГОСТ 2409-2014, температуру деформации под нагрузкой ($T_{д.н.}$, °С) по ГОСТ 4070-2000 при нагрузке $0,20 \pm 0,01$ Н/мм².

Результаты и обсуждение

Как известно, свойства керамики зависят от ее состава и структуры, поэтому в первую очередь были получены зависимости пористости и плотности материала от содержания оксида церия (см. рис. 1).

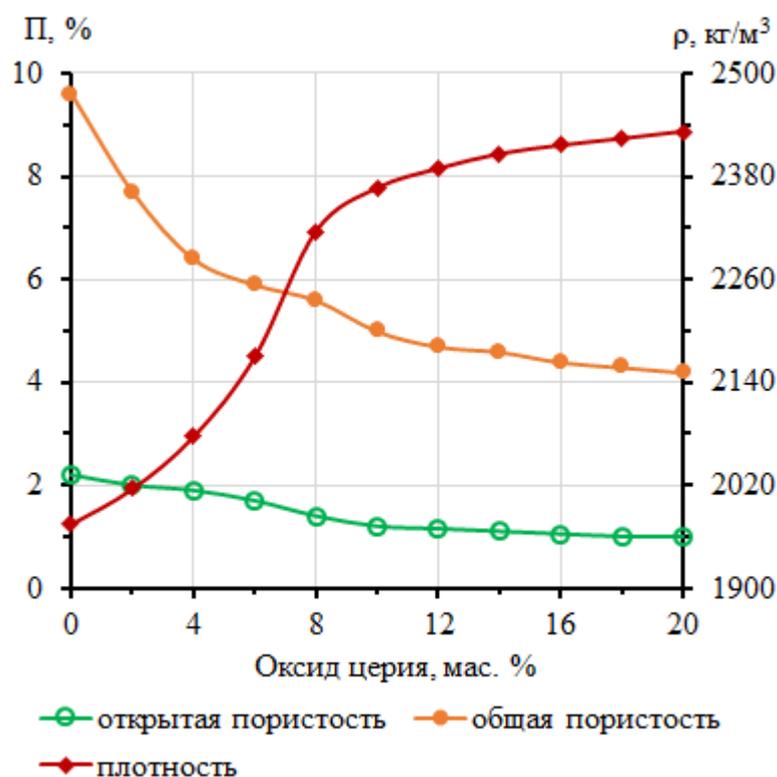


Рис. 1. Зависимость пористости и плотности от содержания оксида церия в составе шихты

Из полученных данных следует, что керамика без введения оксида церия отличается достаточно высокой плотностью и низкой пористостью при малой доли открытых пор из-за жидкофазного спекания за счет введения борной кислоты. При введении оксида церия в количестве до 8-10 мас. % происходит резкое снижение общей пористости и резкий рост плотности, связанные с увеличением доли образующейся стекловидной фазы, в состав которой дополнительно входит оксид церия, и появлением ярко выраженного эффекта самоглазурования поверхности образцов. Стекловидная фаза заполняет поры и пустоты в объеме материала и способствует уплотнению керамики. При содержании оксида церия более 10 мас. %, плотность и пористость начинают меняться незначительно, следовательно, стекловидной фазы становится достаточно для эффективного заполнения доступного свободного объема материала, и толщина ее слоев начинает повышаться, увеличивая расстояние между зернами кристаллических фаз керамики.

Интенсивность спекания керамики отражается на зависимости, полученной для прочности материала (см. рис. 2). Видно, что при эффективном заполнении свободного объема материала стекловидной фазой при повышении содержания оксида церия до 10-12 мас. % происходит существенный рост прочностных характеристик керамики. Это подтверждает вывод о том, что оксид церия входит в состав стекловидной фазы, выступающей в роли связующего между зернами керамики, объединяя их в прочный каркас. С повышением толщины слоев стекловидной фазы, что наблюдается при содержании оксида церия свыше 12 мас. %, прочность связи между зернами кристаллических фаз повышается, но это незначительно влияет на прочность керамики в целом.

Оксид церия также позволяет значительно повысить термостойкость и температуру деформации под нагрузкой, являющейся критерием определения рабочей температуры керамики (см. рис. 3).

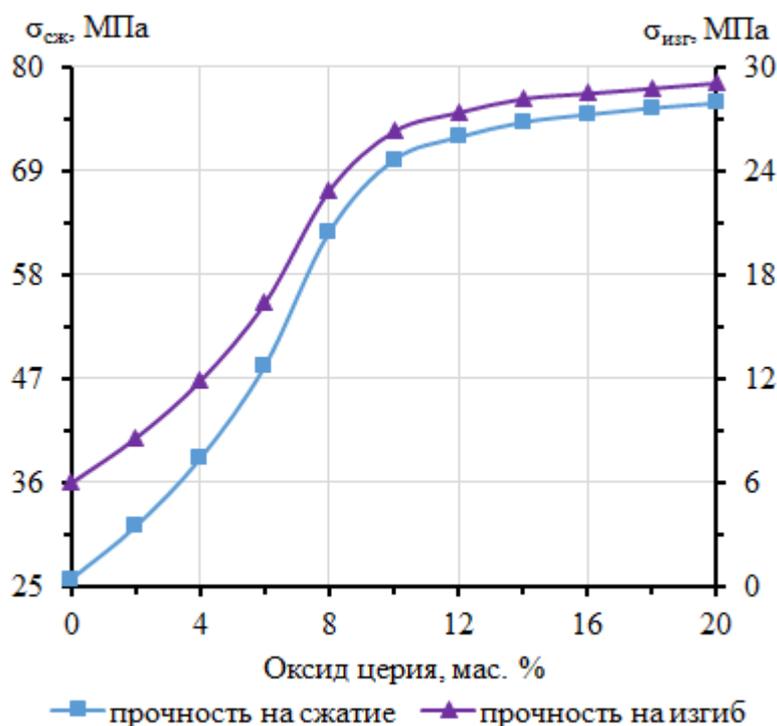


Рис. 2. Зависимость прочности от содержания оксида церия в составе шихты

Повышение термостойкости керамики объясняется тем, что оксид церия выравнивает значения термического коэффициента линейного расширения между аморфными и кристаллическими фазами в составе керамики [12]. Это позволяет уменьшить напряжения, возникающие в материале при нагреве и охлаждении из-за разности коэффициентов теплового расширения, и позволяет выдерживать большее количество циклических изменений температуры, даже при резких переходах между высокими и низкими значениями температуры.

Повышение температуры деформации под нагрузкой связано с одной стороны с высокой температурой плавления оксида церия и его соединений в составе керамики, что повышает тугоплавкость материала, а с другой стороны – с сохраняющейся при нагреве прочностью образуемого каркаса из частиц кристаллических фаз, соединенных слоями из аморфной фазы.

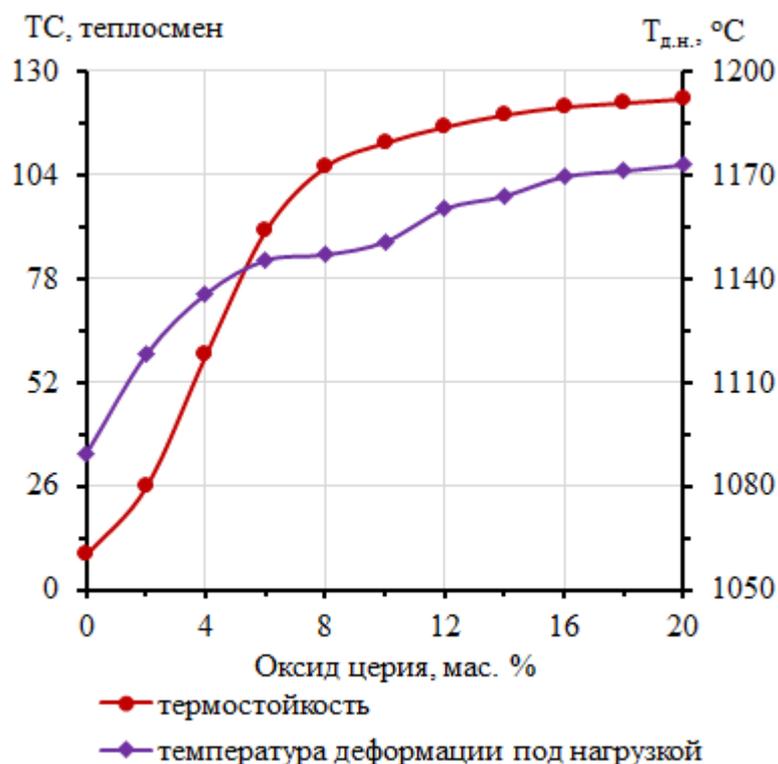


Рис. 3. Зависимость термостойкости и температуры деформации под нагрузкой от содержания оксида церия в составе шихты

В ходе работы также было установлено, что оксид церия повышает химическую стойкость материала (см. рис. 4). Это происходит благодаря тому, что оксид церия повышает химическую стойкость стекловидной фазы, которая за счет эффекта самоглазурования защищает поверхность и объем образца от контакта с агрессивными средами. При достаточном количестве стекловидная фаза покрывает не только поверхность образца, но и поверхность зерен кристаллической фазы, вызывая их остекловывание. Это изолирует каждое зерно керамики от воздействия агрессивных сред.

Таким образом, для всех зависимостей прослеживается тенденция к наиболее значимому изменению свойств при повышении количества оксида церия до 8-12 мас. % с последующим переходом к «плато», появление

которого связано с заполнением доступного свободного объема материала стекловидной фазой.

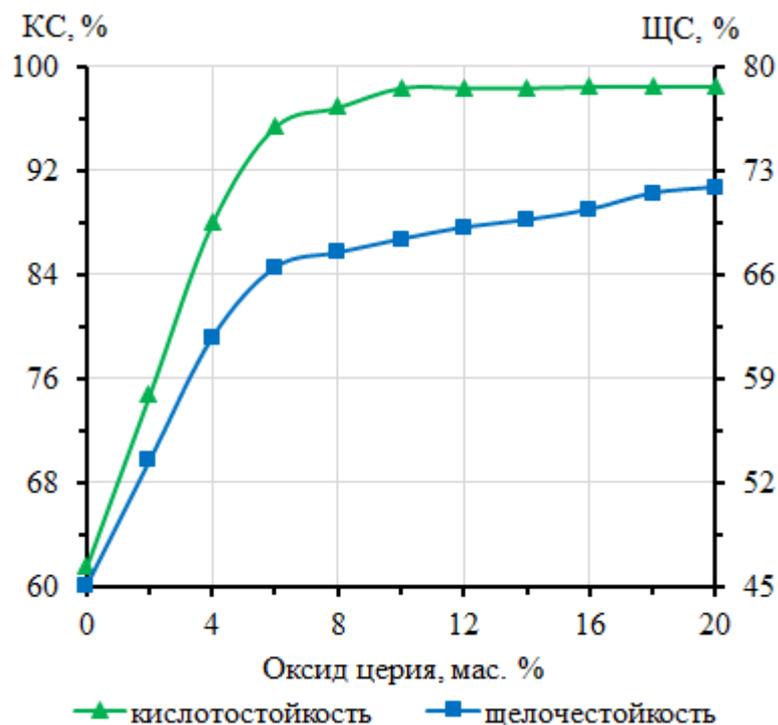


Рис. 4. Зависимость кислотостойкости и щелочестойкости от содержания оксида церия в составе шихты

Дальнейшее повышение количества оксида церия нерационально, будет приводить к повышению себестоимости производства керамики из-за стоимости добавки и может привести к избытку стекловидной фазы, который проявляется в повышении хрупкости и деформации образцов керамики при обжиге.

Выводы

Из полученных результатов следует, что применение оксида церия совместно с 5 мас. % борной кислоты способствует жидкофазному спеканию

керамики из малопластичной глины с самоглазурованием поверхности образцов и остекловыванием частиц кристаллических фаз.

Установлено, что введение 8-12 мас. % оксида церия достаточно для эффективного заполнения пор и пустот в объеме керамики. Полное заполнение свободного объема невозможно из-за вязкости расплава и его ограниченной способности смачивать поверхность зерен керамики, поэтому при больших количествах оксида церия увеличение объема стекловидной фазы приводит к повышению толщины ее слоев и увеличению расстояния между зернами кристаллических фаз. Кроме того, избыток стекловидной фазы может понизить качество изделий, приводит к повышению их массы из-за уплотнения при спекании, а высокое содержание оксида церия увеличивает стоимость производства керамики.

Следовательно, для практического применения можно порекомендовать применение 8-12 мас. %, что позволит оптимально повысить термостойкость, химическую стойкость и прочностные характеристики материала.

Полученный материал может быть использован при производстве футеровочных и облицовочных материалов с рабочей температурой до 1000 °С. Особенно выгодно его использовать для установок и каналов, в которых происходят процессы горения или которые контактируют с продуктами горения. Это связано с тем, что оксид церия в составе керамики выступает в качестве катализатора окисления сажи и углеводородов при высоких температурах, что позволит получить самоочищающиеся без остановки производственного цикла поверхности. Другим преимуществом данного материала является возможность использования природного сырья низкой пластичности, что расширяет сырьевую базу производства керамики специального назначения.

Литература

1. Наумов А.А. О возможности получения лицевого кирпича из глинистого сырья Звездинского месторождения // Инженерный вестник Дона. 2015. № 3. С. 114. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3242
2. Забелин Д.А., Чайникова А.С., Качаев А.А., Осин И.В., Гращенков Д.В. Синтез, структура и свойства керамики на основе оксинитрида алюминия (AlON), полученной методом искрового плазменного спекания // Труды ВИАМ. 2019. № 6. С. 13-19.
3. Arkame Y., Harrati A., Jannaoui M., Et-Tayea Y., Yamari I., Sdiri A., Sadik C. Effects of slag addition and sintering temperature on the technological properties of dolomite based porous ceramics // Open Ceramics. 2023. Vol. 13. P. 100333.
4. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики // Инженерный вестник Дона. 2011. № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/325
5. Роман О.В., Шмурадко В.Т. Перспективные процессы в технологии технической керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 5. С. 21-27.
6. Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Влияние борсодержащих добавок на свойства литиевой термостойкой керамики // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ. 2010. № 3. С. 74-79.
7. Wu J., Ding C., Xu X., Liu Y., Wang Y. Microstructure and performances of corundum–mullite composite ceramics for heat transmission pipelines: Effects of H_2O_3 additive content // Ceramics International. 2021. Vol. 47. Iss. 24. P. 34794-34801.
8. Kawahara Y. Chapter 10.3 - Application of High-Temperature Corrosion-Resistant Ceramics and Coatings under Aggressive Corrosion Environment in

Waste-To-Energy Boilers // Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition).
Materials, Applications, Processing, and Properties. 2013. P. 807-836.

9. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 8. С. 81-88.

10. Ouyang G., Besser M.F., Kramer M.J., Akinc M., Ray P.K. Designing oxidation resistant ultra-high temperature ceramics through the development of an adherent native thermal barrier // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 790. P. 1119-1126.

11. Vitkalova I., Torlova A., Pikalov E., Selivanov O. Development of environmentally safe acidresistant ceramics using heavy metals containing waste // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 193. P. 03035.

12. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка состава шихты для получения термостойкой керамики // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 10. С. 126-130.

13. 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.

References

1. Naumov A.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2015. №3. P. 114. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3242

2. Zabelin D.A., Chajnikova A.S., Kachaev A.A., Osin I.V., Grashchenkov D.V. Trudy VIAM. 2019. № 6. pp. 13-19.

3. Arkame Y., Harrati A., Jannaoui M., Et-Tayea Y., Yamari I., Sdiri A., Sadik C. Open Ceramics. 2023. Vol. 13. P. 100333.

4. Panich A.A., Marahovskij M.A., Motin D.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2011. № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/325



5. Roman O.V., Shmuradko V.T. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2006. № 5. pp. 21-27.
6. Kichkajlo O.V., Levickij I.A. Trudy BGTU. №3. Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. 2010. № 3. pp. 74-79.
7. Wu J., Ding C., Xu X., Liu Y., Wang Y. Ceramics International. 2021. Vol. 47. Iss. 24. pp. 34794-34801.
8. Kawahara Y. Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition). Materials, Applications, Processing, and Properties. 2013. pp. 807-836.
9. Zhitnyuk S.V. Trudy VIAM. 2018. № 8. pp. 81-88.
10. Ouyang G., Besser M.F., Kramer M.J., Akinc M., Ray P.K. Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 790. pp. 1119-1126.
11. Vitkalova I., Torlova A., Pikalov E., Selivanov O. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 193. P. 03035.
12. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2018. № 10. pp. 126-130.
13. Pikalov E.S., Selivanov O.G., Chuhlanov V.Yu., Suharnikova M.A. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2017. № 6. pp. 24-29.