

## Исследование физико-механических свойств цирконийсодержащей керамики с повышенной термической и химической стойкостью

*Л.С. Филиппова, Е.С. Пикалов*

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

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследования, проведенного для химически и термически стойкой керамики, полученной из малопластичной глины с использованием борной кислоты в роли плавня, оксида циркония и гальванического шлама в качестве функциональных добавок. Исследуемая керамика получена по технологии полусухого прессования при максимальной температуре обжига 1050 °С. Установлены зависимости физико-механических свойств керамики от содержания в шихте оксида циркония и гальванического шлама. Оксид циркония способствует жидкофазному спеканию, уплотнению и повышению прочности, а гальванический шлам проявляет порообразующее действие из-за карбоната кальция и гидроксидов тяжелых металлов в его составе. При этом влияние гальванического шлама на физико-механические свойства ниже, чем у оксида циркония. Установлены количества исследуемых добавок, позволяющие получить высокие значения эксплуатационных свойств и применять полученную керамику в производстве футеровочных и других керамических изделий специального назначения.

**Ключевые слова:** термостойкая керамика, кислотоупорная керамика, самоглазурование, малопластичная глина, гальванический шлам, оксид циркония, борная кислота.

### Введение

Наиболее востребованной керамика является в тех областях, где эксплуатация материалов происходит в условиях повышенных температур, при многократном нагреве до высоких температур с последующим резким охлаждением, а также при контакте с агрессивными средами, в т.ч. при высоких температурах. В данном случае керамика, активно применяется в качестве футеровочных материалов, при производстве огнеприпаса, оснастки, фильтрующих элементов, пьезоэлектрических датчиков и др. [1-3].

Для применения в экстремальных условиях керамика, относящаяся к специальной, огнеупорной, термостойкой, кислотоупорной и термокислотоупорной, не только должна отличаться повышенными значениями физико-механических характеристик, но и сохранять их под воздействием внешних факторов в течение периода эксплуатации. Это

достигается подбором составов керамических шихт и технологических параметров производства [4, 5].

В настоящее время для производства огнеупорной, термически и химически стойкой керамики, являющейся разновидностью технической керамики, чаще всего применяют оксидные и безоксидные (бескислородные) соединения, а также силикаты и алюмосиликаты, содержащие алюминий, цирконий, титан, церий, молибден, магний, вольфрам и др. [6-8], а также огнеупорные и тугоплавкие глины [8, 9]. При производстве изделий технической керамики из этих соединений преимущественно используются высокие значения давления формования и температуры обжига [10-12].

В связи с этим себестоимость и энергоемкость производства термически и химически стойкой керамики повышаются, а сырьевая база, особенно для глинистого сырья, является ограниченной. Следовательно, поиск возможностей по снижению расходов, применению других видов сырьевых материалов и функциональных добавок при сохранении достаточно высоких значений эксплуатационных свойств является актуальной и перспективной задачей.

Одним из авторов данной работы ранее была доказана возможность получения керамики с повышенными термической и химической стойкостью по технологии полусухого прессования из малопластичной глины при использовании борной кислоты в роли плавня, оксида циркония и гальванического шлама в качестве модификаторов стекловидной фазы [13]. Для более полной оценки возможностей применения полученного материала было принято решение изучить его физико-механические свойства.

Целью данного исследования является определение зависимостей физико-механических характеристик керамики от количеств оксида циркония и гальванического шлама в составе шихты с определением оптимального содержания исследуемых добавок.

---

## Объекты и методы исследования

Исследуемая керамика была получена при использовании глины Суворотского месторождения Владимирской области, имеющей следующий состав (в мас. %): 67,5 SiO<sub>2</sub>; 10,75 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,85 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,8 CaO; 1,7 MgO; 2,4 K<sub>2</sub>O; 0,7 Na<sub>2</sub>O [13, 14]. Число пластичности для данной глины равно 5,2 [14], поэтому по ГОСТ 9169-2021 она классифицируется как малопластичная. Глина предварительно высушивалась до постоянной массы при температуре 130 °С и измельчалась до размера частиц не более 0,63 мм.

Плавнем являлась борная кислота марки В 2-го сорта по ГОСТ 18704–78, содержащая не менее 98,6 мас. % основного компонента, которая вводилась в состав шихты в количестве 5 мас. %. Данное количество обеспечивает жидкофазное спекание, но не приводит к избытку стекловидной фазы [13].

Для модификации стекловидной фазы в состав шихты вводили гальванический шлам, образовавшийся при очистке сточных вод ОАО "Завод "Автоприбор" (г. Владимир), и оксид циркония марки ЦрО 2-го сорта по ГОСТ 21907-76, содержащий не менее 99 мас. % основного компонента. Применяемый шлам имел следующий состав (в мас. %): Zn(OH)<sub>2</sub> = 11,3%; SiO<sub>2</sub> = 7,08%; Ca(OH)<sub>2</sub> = 16,52%; Cr(OH)<sub>3</sub> = 9,31%; (Fe<sup>2+</sup>) Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> = 4,17%; CaCO<sub>3</sub> = 40,25 %; CaO = 3,45%; ZnO = 2,41%; Cu(OH)<sub>2</sub> = 2,38%; Ni(OH)<sub>2</sub> = 2,62%; Mn(OH)<sub>2</sub> = 0,64%; Pb(OH)<sub>2</sub> = 0,14% [13, 14].

Все составляющие шихты перемешивали первоначально в сухом состоянии, а затем добавляли 8 мас. % воды и снова перемешивали до однородной формовочной массы. Из полученной массы при давлении 15 МПа и максимальной температуре обжига 1050 °С получали образцы исследуемой керамики.

У образцов определяли среднюю (кажущуюся) плотность ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) и водопоглощение (В, %) по ГОСТ 7025-91, прочность на сжатие ( $\sigma_{сж}$ , МПа) и

изгиб ( $\sigma_{изг}$ , МПа) по ГОСТ Р 58527-2019, открытую пористость ( $P_{отк}$ , %) по ГОСТ 2409-2014.

### Результаты и обсуждение

Исследуемые физико-механические свойства существенно зависят от характера пористой структуры керамики, зависимость которой от применяемых модификаторов показана на рис. 1.

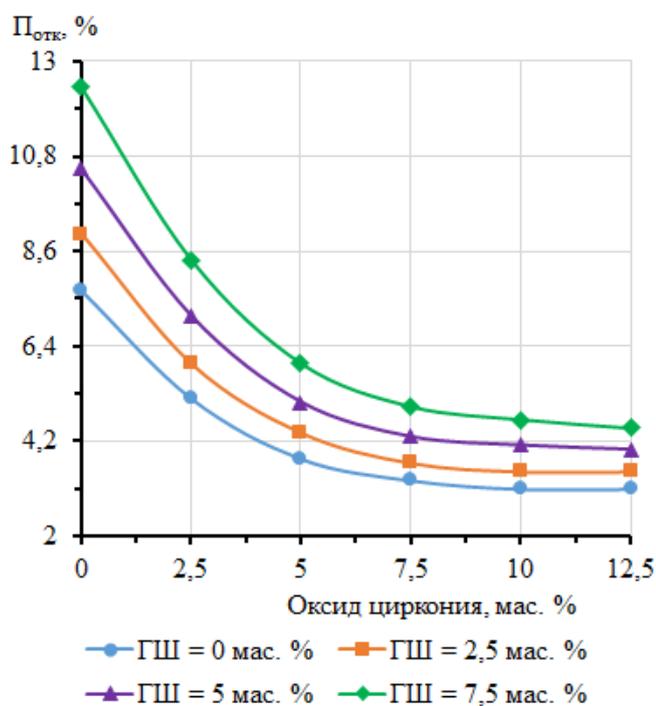


Рис. 1. Зависимость открытой пористости от содержания оксида циркония и гальванического шлама (ГШ) в составе шихты

Из представленных данных следует, что оксид циркония способствует снижению открытой пористости, что связано с его участием в образовании стекловидной фазы в процессе обжига с самоглазурованием поверхности образцов и остекловыванием поверхности частиц керамики [13]. Эта фаза в расплавленном виде заполняет поры и пустоты, а также перекрывает открытые поры, превращая их в закрытые.

В тоже время гальванический шлам способствует повышению пористости из-за того, что в процессе разложения составляющих его карбоната кальция и гидроксидов металлов во время обжига образуются диоксид углерода и водяные пары. В то же время порообразующее действие данной добавки значительно меньше спекающего действия борной кислоты и оксида циркония.

Очевидно, что подобные зависимости характерны не только для открытой пористости, но и для пористости в целом. В тоже время открытая пористость способствует проникновению внутрь образца как воды, так и агрессивных сред, т.е. открытая пористость для исследуемого материала должна быть минимальной.

Влияние рассматриваемых добавок на водопоглощение керамики через величину открытой пористости показано на рис. 2.

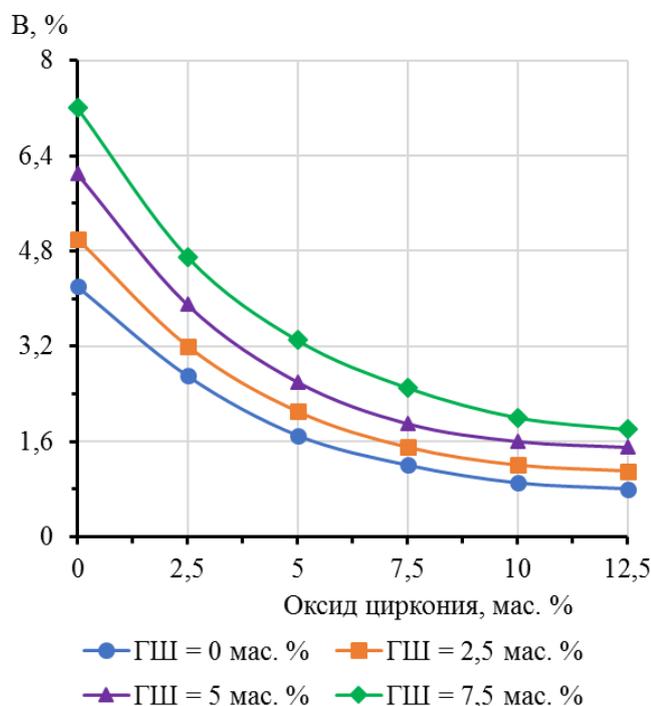


Рис. 2. Зависимость водопоглощения от содержания оксида циркония и гальванического шлама (ГШ) в составе шихты

Видно, что полученная зависимость практически аналогична зависимости на рис. 1, но для нее тенденция к образованию плато в форме прямой наблюдается при более высоких количествах оксида циркония: для открытой пористости при 7,5 мас. %, а для водопоглощения при 10 мас. %. Кроме того, величина водопоглощения несколько ниже открытой пористости. Это связано с тем, что показатели вязкости и поверхностного натяжения воды не позволяют ей проникать в поры наименьшего размера. По тем же причинам расплав при обжиге не может заполнить самые мелкие поры, и они остаются в структуре материала, как на поверхности, так и в его объеме. В связи с этим, как и в случае с открытой пористостью, повышение количества оксида циркония позволяет снизить водопоглощение, а повышение количества гальванического шлама повышает данное свойство. Причем влияние гальванического шлама менее выражено.

Влияние добавок на прочностные характеристики керамики представлена на рис. 3 и 4. Как следует из полученных данных, оксид циркония существенно повышает прочность на сжатие, а гальванический шлам несколько понижает данное свойство. При этом полученные для прочностей на сжатие и изгиб зависимости во многом схожи, но для прочности на сжатие значения меняются менее интенсивно и достигают больших значений. Зависимости также объясняются участием оксида циркония в жидкофазном спекании с образованием стекловидной фазы, соединяющей частицы керамики в единый каркас, и порообразующем действии гальванического шлама. При этом, как известно, поры являются концентраторами напряжений, поэтому их заполнение стекловидной фазой повышает прочность, а их образование при разложении составляющих гальванического шлама – понижает. Более низкая прочность на изгиб может быть связана с хрупкостью стекловидной фазой и недостаточно высокой адгезией к поверхности зерен керамики при изгибе.

---

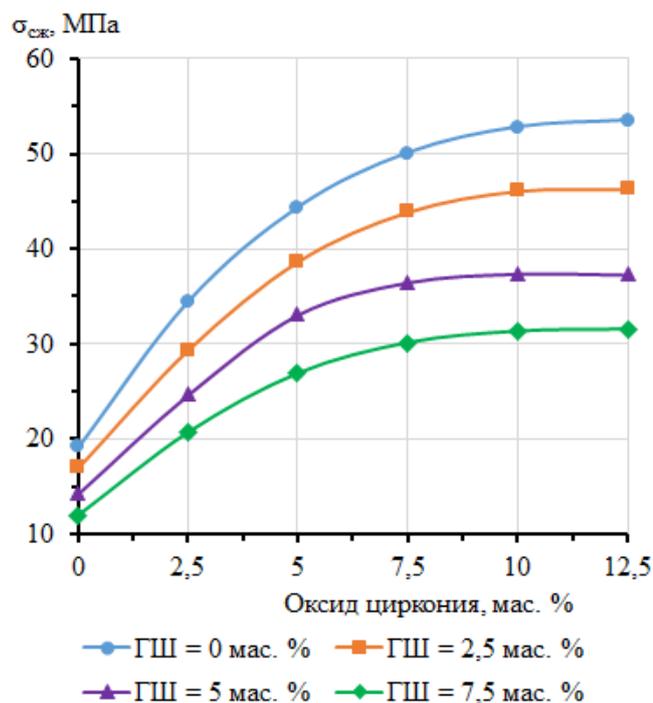


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие от содержания оксида циркония и гальванического шлама (ГШ) в составе шихты

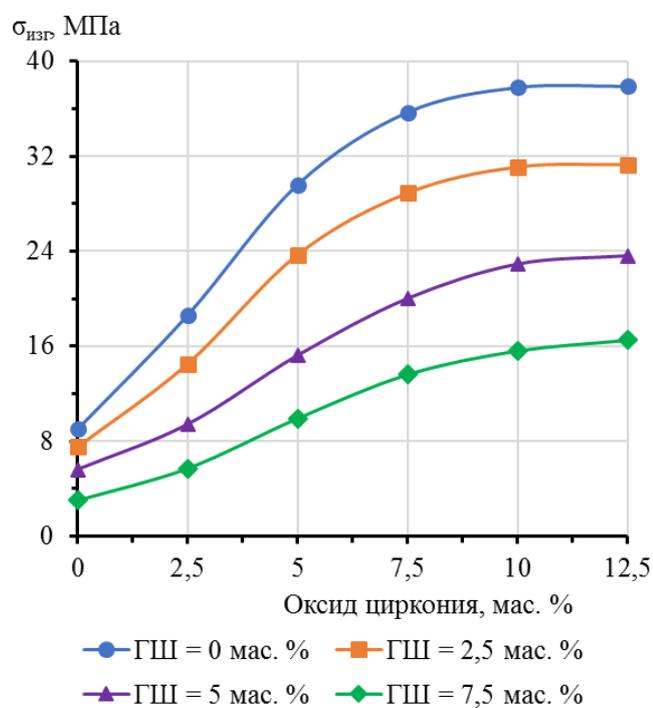


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб от содержания оксида циркония и гальванического шлама (ГШ) в составе шихты

Влияние применяемых добавок на пористость керамики также находит свое отражение в зависимости, полученной для плотности и представленной на рис. 5.

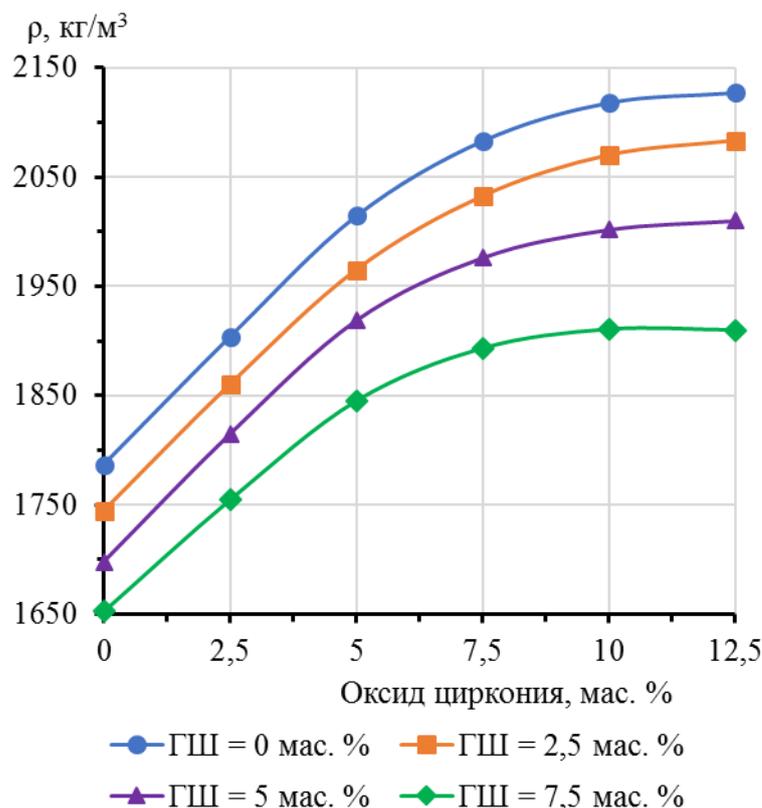


Рис. 5. Зависимость плотности от содержания оксида циркония и гальванического шлама (ГШ) в составе шихты

Повышение плотности за счет оксида циркония связано с уплотнением керамики в процессе жидкофазного спекания, а понижение плотности за счет гальванического шлама происходит в результате порообразующего действия данной добавки, влияние которой существенно меньше, чем влияние оксида циркония.

Для зависимостей прочности и плотности материала от оксида циркония следует отметить тенденцию к образованию плато в виде прямой линии наблюдается при введении не менее 10 мас. % добавки. Такие тенденции к

переходу линии зависимостей в прямые, наблюдаемые и для других свойств, могут быть связаны с тем, что при определенном содержании добавки количество расплава, образующегося при обжиге, достаточно для заполнения пор и пустот, в которые он может проникнуть за счет своей вязкости. Дальнейшее повышение количества расплава приводит только к повышению толщины слоев стекловидной фазы и практически не влияет на свойства, а при избытке стекловидной фазы из-за ее хрупкости может привести и к снижению прочностных характеристик.

### Выводы

Из полученных результатов следует, что применение оксида циркония в результате его участия в жидкофазной спекании приводит к повышению плотности и прочности керамики при снижении ее открытой пористости и водопоглощения. Установлено, что введение оксида циркония в количестве свыше 10 мас. % нерационально, поскольку исследуемые физико-механические свойства керамики практически перестают меняться с дальнейшим повышением количества модификатора.

В тоже время применение гальванического шлама из-за порообразующего действия добавки ухудшает физико-механические свойства, однако его наличие в составе шихты обосновано его влиянием на химическую и термическую стойкость стекловидной фазы, доказанные в предыдущей работе. Стоит отметить, что введение свыше 5 мас. % гальванического шлама будет нарушать экологическую безопасность керамики. В данной работе было установлено, что порообразующее действие гальванического шлама по сравнению с влиянием диоксида циркония несущественно.

Следовательно, для практического использования можно рекомендовать состав шихты на основе малопластичной глины, содержащий 5 мас. % борной кислоты, 5-10 мас. % оксида циркония и 5 мас. %

гальванического шлама. Полученный материал может найти применение для производства футеровочных и облицовочных изделий для аппаратов, сооружений и зданий промышленного и бытового назначения.

### Литература

1. Нестеров А.А., Панич А.Е., Панич Е.А. Гибкие пьезокомпозиты со смешанным типом связности фаз в системе // Инженерный вестник Дона. 2013. № 1. URL: [ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2013/1517](http://ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2013/1517)
  2. Wang Z., Liu Y., Zhang H., Jiang J., Lin T., Liu X., Huang Z. Joining of SiC ceramics using the Ni-Mo filler alloy for heat exchanger applications // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41. Iss. 15. P. 7533-7542.
  3. Роман О.В., Шмурадко В.Т. Перспективные процессы в технологии технической керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 5. С. 21-27.
  4. Chen S., Gou Y., Wang H., Jian K., Wang J. Preparation and characterization of high-temperature resistant ZrC-ZrB<sub>2</sub> nanocomposite ceramics derived from single-source precursor // Materials & Design. 2017. Vol. 117. P. 257-264.
  5. Мальцева И.В., Курилова С.Н., Наумов А.А. Способ повышения эффективности производства ультралегковесных огнеупорных изделий // Инженерный вестник Дона. 2020. № 5. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6440](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6440)
  6. Guo F., He Z., Liu L., Huang Y. High-strength and corrosion-resistant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with excellent closed-cell structure // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 22. P. 33160-33166.
  7. Mahesh M.L.V., Pal P., Bhanu Prasad V.V., James A.R. Improved properties & fatigue resistant behaviour of Ba(Zr<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.85</sub>)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics // Current Applied Physics. 2020. Vol. 20. Iss. 12. P. 1373-1378.
-

8. 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.
9. Вакалова Т.В., Ревва И.Б., Адыкаева А.В. Исследование природного сырья для производства кислотостойких материалов // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 556-560.
10. Thor N., Bernauer J., Petry N.-C., Ionescu E., Riedel R., Pundt A., Kleebe H.-J. Microstructural evolution of Si (Hf<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>) (C)N polymer-derived ceramics upon high-temperature anneal // Journal of the European Ceramic Society. 2023. Vol. 43. Iss. 4. pp. 1417-1431.
11. Nanda G., Thiagarajan G. B., Kumar KC H., Devasia R., Kumar R. Novel class of precursor-derived Zr–La–B–C(O) based ceramics containing nanocrystalline ultra-high temperature phases stable beyond 1600 °C // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 2. pp. 1981-1989.
12. Плетнев П.М., Тюлькин Д.С., Непочатов Ю.К. Огнеупоры для производства технической керамики // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. 2014. № 30. С. 111-119.
13. Уварова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Применение отходов гальванического производства для получения термически и химически стойкой керамики // Экология промышленного производства. 2020. № 3. С. 18-22.
14. 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. Article 03035.

### References

1. Nesterov A.A., Panich A.E., Panich E.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2013. №1. URL: [ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2013/1517](http://ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2013/1517)
-

2. Wang Z., Liu Y., Zhang H., Jiang J., Lin T., Liu X., Huang Z. Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41. Iss. 15. pp. 7533-7542.
  3. Roman O.V., Shmuradko V.T. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2006. № 5. pp. 21-27.
  4. Chen S., Gou Y., Wang H., Jian K., Wang J. Materials & Design. 2017. Vol. 117. pp. 257-264.
  5. Mal'ceva I.V., Kurilova S.N., Naumov A.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2020. № 5. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6440](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6440)
  6. Guo F., He Z., Liu L., Huang Y. Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 22. P. 33160-33166.
  7. Mahesh M.L.V., Pal P., Bhanu Prasad V.V., James A.R. Current Applied Physics. 2020. Vol. 20. Iss. 12. pp. 1373-1378.
  8. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2018. № 10. pp. 126-130.
  9. Vakalova T.V., Revva I.B., Adykaeva A.V. Fundamental'nye issledovaniya. 2013. № 8-3. pp. 556-560.
  10. Thor N., Bernauer J., Petry N.-C., Ionescu E., Riedel R., Pundt A., Kleebe H.-J. Journal of the European Ceramic Society. 2023. Vol. 43. Iss. 4. pp. 1417-1431.
  11. Nanda G., Thiyagarajan G. B., Kumar KC H., Devasia R., Kumar R. Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 2. pp. 1981-1989.
  12. Pletnev P.M., Tyul'kin D.S., Nepochatov Yu.K. Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo universiteta putej soobshcheniya. 2014. № 30. Pp. 111-119.
  13. Uvarova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2020. № 3. pp. 18-22.
  14. Vitkalova I., Torlova A., Pikalov E., Selivanov O. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 193. Article 03035.
-