

Погорелов С. Н., Семеняк Г. С., Колмогорова А. О.

ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОПРОЧНОЙ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Изготовление керамики по золь-гель технологии имеет значительные преимущества перед традиционными технологиями и, в первую очередь, за счет снижения температуры тепловой обработки при формировании структуры материала.

Цель исследований - разработка технологического процесса получения высокопрочной огнеупорной керамики по золь-гель технологии, пригодной по своим техническим свойствам для изготовления формообразующих элементов сложной формы и конфигурации в прессовой оснастке при изотермическом прессовании заготовок из алюминиевых сплавов.

В соответствии с поставленной целью основными задачами являются определение режимов тепловой обработки высокоглиноземистого цемента на основе предварительных исследований температурных деформаций, изучение условий формования при виброуплотнении и при прессовании с учетом применения золь-гель технологии.

Рассмотрена технология получения изделий штамповой оснастки на основе высокоглиноземистого цемента, применяемой для изготовления алюминиевых сплавов, переходящих в пластическое состояние при высоких температурах. В основе этой технологии находится золь-гель метод, отличающийся тем, что образование кристаллической высокопрочной структуры для изделий штамповой оснастки на основе высокоглиноземистого цемента происходит циклически с этапной выдержкой при определенных температурах. Сначала образуется золь – свободная дисперсная система, затем структура гель – связанно дисперсная система. Окончательная структура – кристаллическая, высокопрочная с пределом прочности при сжатии до 180-190 МПа. Отличительной особенностью является возможность разрушения формы после изготовления изделий, что вызвано необходимостью, так как изготавливаемые изделия имеют развитую геометрическую форму и обычным расплубливанием изделие из нее не достать.

Согласно полученным результатам применение высокоглиноземистого цемента для получения изделий штамповой оснастки возможно. Золь-гель технология позволяет изготавливать изделия из алюминиевых сплавов методом пластической деформации при температурах до 650 °С.

Ключевые слова: золь-гель, коллоидная система, керамика, вяжущие вещества, цемент.

Pogorelov S.N., Semenyak G.S., Kolmogorova A.O.

PRODUCTION OF HIGH-STRENGTH REFRACTORY CERAMICS USING SOL-GEL TECHNOLOGY

The manufacture of ceramics using the sol-gel technology has significant advantages over traditional technologies and, first of all, due to lowering the temperature of heat treatment during the formation of the material structure.

The aim of the research is the development of a technological process for the production

of high-strength refractory ceramics using sol-gel technology, suitable in its technical properties for the manufacture of forming elements of complex shape and configuration in a press tool for isothermal pressing of aluminum alloy billets.

Thus, the main tasks of the research are to determine the modes of heat treatment of high-alumina cement based on preliminary studies of temperature deformations, to study the conditions of forming during vibration compaction and pressing, taking into account the use of sol-gel technology.

The technology of production of die tooling based on high-alumina cement, used for the manufacture of aluminum alloys, transforming into a plastic state at high temperatures, is considered. This technology is based on the sol-gel method, characterized in that the formation of a crystalline high-strength structure for die tools based on high-alumina cement occurs cyclically with stage exposure at certain temperatures. First, a sol is formed - a free dispersed system, then a gel structure - a bound dispersed system. The final structure is crystalline, high strength with a compressive strength of up to 180-190 MPa. A distinctive feature is the possibility of destruction of the form after the manufacture of products. This is necessary because the manufactured products have a developed geometric shape and the product can not be obtained from the mold by ordinary removing the formwork.

According to the results obtained, the use of high-alumina cement for the production of die tooling is possible. Sol-technology makes it possible to manufacture products from aluminum alloys by the method of plastic deformation at temperatures up to 650 ° C.

Keywords: sol-gel, colloidal system, ceramics, binders, cement.

Золь-гель переход – процесс превращения золя в гель, протекающий при увеличении концентрации частиц дисперсной фазы в золе или под влиянием иных внешних воздействий (охлаждение, изменение pH, ионной силы раствора) [1-3]. Известно, что золь-гель процесс широко рассмотрен в химической технологии. Процесс перехода системы «вяжущее вещество-жидкость» (гелеобразование) относится как чисто к химическому процессу, так и к технологии цементных композиций [4-6].

Золь-гель метод – метод получения материалов, в т. ч. наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [7-12]. Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоксидов металлов или соответствующих хлоридов, в водной или органической среде.

Высокоалюминатные цементы обладают повышенным набором прочности в ранние

сроки. Повышение температуры способствует быстрому образованию большого количества мелкокристаллических и гелеобразных продуктов реакции, что ускоряет процесс образования механического каркаса [13, 14].

Одно из основных применений алюминатных цементов – получение жаростойких бетонов не требует получения высоких марок, поэтому жаростойкий бетон в основном идет на изготовление футеровочных кирпичей и блоков. Золь-гелевая технология позволяет использовать данные цементы для получения бетонов высоких марок, которые, в частности, можно применять для изготовления формообразующих элементов при штамповочном производстве. Теоретическая прочность цементного камня достигает 1370 МПа [14], а при использовании особых способов формования и обработки практически достигнуты результаты в 700 МПа, что говорит в пользу применения вяжущих веществ для изготовления изделий штамповой оснастки.

Алюминатные цементы неоднозначно ведут себя при небольших температурах (до 500 оС), зачастую снижая прочность [15]. Золь-гелевая технология способствует росту прочности изделий не только на стадии твердения в нормальных условиях, но и при тепловой обработке. Известны работы по применению золь-гелевой технологии для получения керамики при пониженных температурах [16-19]. Изготовление керамики

по золь-гель технологии имеет значительные преимущества перед традиционными технологиями и, в первую очередь, за счет снижения температуры тепловой обработки при формировании структуры материала [20-25].

В данной статье изложены результаты разработки технологического процесса получения высокопрочной огнеупорной керамики по золь-гель технологии, пригодной по своим техническим свойствам для изготовления формообразующих элементов сложной формы и конфигурации в прессовой оснастке при изотермическом прессовании заготовок из алюминиевых сплавов.

Исходным сырьем для изготовления керамики является высокоглиноземистый цемент ВГЦ-75(70) класса А, получаемый на Новосибирском заводе силикатного кирпича помолом клинкера Ключевского завода ферросплавов. Качество данного цемента характеризуется следующими показателями: марочная прочность – 50 МПа; огнеупорность – 1710 оС; химический состав клинкера, мас. %: Al_2O_3 – 77,4; CaO – 18,7; MgO – 1,6; Cr_2O_3 – 0,4; SiO_2 – 0,4; Fe_2O_3 – 0,2; углерода не более 0,15.

Высокоглиноземистый цемент, имея сложный состав, весьма чувствителен к тепловой обработке. Предварительные исследования температурных деформаций показали, что наиболее критическими температурами следует считать следующие: 100, 200, 250 350, 400, 450, 500, 600 оС (рис.1).

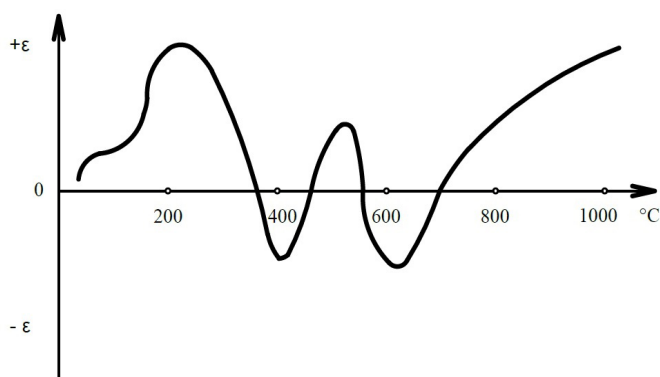


Рис. 1. Дилатометрия цементного камня на основе ВГЦ

При этом температурные деформации до 600 оС носят циклический характер, а после ее достижения наблюдается стабильное расширение. Характерной особенностью поведения материала является то, что при повторном определении температурных деформаций на тех же образцах наблюдается линейный характер расширения, характерный и для металлических сплавов. Окончательное изготовление высокопрочных огнеупорных материалов на основе высокоглиноземистого

цемента требует решения вопроса о режиме тепловой обработки. Особое внимание следует обращать на характер деформационных процессов.

Технологически это решается путем применения тепловой обработки, заключающейся в ступенчатом нагреве материала через каждые 100 оС с выдержкой на каждой ступени в течение 0,5...1,0 часа. Тепловая обработка отформованных изделий при температурах до 100 оС и 100 %-ной влажности среды, способствует формированию гелевой структуры и начальным стадиям кристаллизации материала. Такую тепловую обработку следует проводить на расплублированных образцах после предварительной выдержки, чтобы избежать появления деструкции, возникающих из-за большой упругости прессованных изделий.

Изучение условий формирования показало преимущество получения высоких механических свойств камня с малым В/Ц не только при виброуплотнении, но и при прессовании. Оптимальными значениями технологических параметров следует считать В/Ц = 0,2 и давление при прессовании 10,0...12,5 МПа с предварительным виброуплотнением под пригрузом 0,05...0,10 МПа (рис. 2,3).

Наиболее оптимальной следует считать предварительную выдержку при 100 %-ной влажности среды в течение 18...24 часов. Изотермическая выдержка – 6 часов, остывание вместе с камерой.

Конечной температурой тепловой обработки следует считать 500 оС для использования цементного камня на основе высокоглиноземистого цемента, в качестве формообразующих элементов при изготовлении заготовок из алюминиевых сплавов, переходящих в пластическое состояние при температурах до 570 оС и 650 оС для алюминиевых сплавов, переходящих в пластическое состояние при температурах более 650 оС.

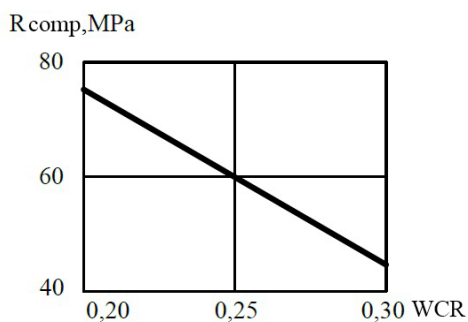


Рис. 2. Влияние В/Ц на прочность цементного камня из ВГЦ при виброуплотнении

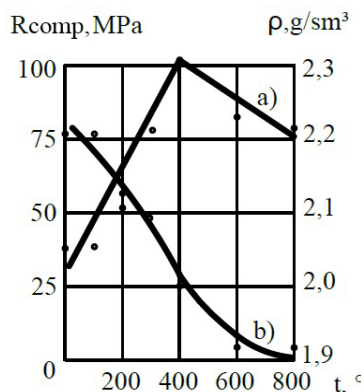


Рис. 3. Влияние тепловой обработки на прочность (а) и плотность (б) цементного камня, полученного методом прессования

сокоглиноземистого цемента для получения изделий штамповой оснастки на основе алюминиевых сплавов.

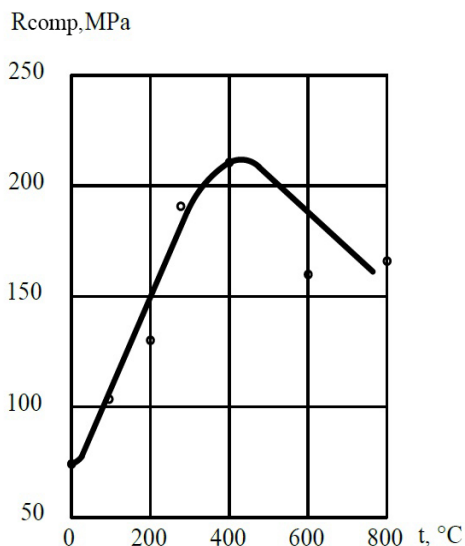


Рис. 4. Влияние тепловой обработки на прочность цементного камня, полученного методом интенсивного виброуплотнения

При соблюдении данных параметров предел прочности при сжатии цементного камня, полученного по золь-гель технологии при ступенчатой тепловой обработке до 350...400 оС, достигает соответственно, 190 и 180 МПа.

Результаты, представленные в статье, свидетельствуют о возможности применения высокоглиноземистого цемента для получения изделий штамповой оснастки, позволяющей изготавливать изделия из алюминиевых сплавов методом пластической деформации при температурах до 650 °С. Важно отметить, что это позволяет также сделать изделия развитой формы, так как, после изготовления изделий штамповую оснастку достаточно легко разрушить, применяя общеизвестные методы.

Применение интенсивного виброуплотнения под давлением до 20 МПа сохраняет характер изменения прочности и плотности цементного камня, прочность при этом увеличивается значительно (рис.4).

Получение высокопрочных бетонов говорит о пользе тепловой обработки. Интенсивное виброуплотнение позволяет достичь прочности при сжатии до 200 МПа при ступенчатой тепловой обработке до 350...400 оС, что говорит о возможности применения вы-

Литература

1. Золь-гель процесс // Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 173—174.
2. Золи // Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 170.
3. Гели // Химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 513.
4. Wang Y-S, Provis J L and Dai J-G 2018 Role of soluble aluminum species in the activating solution for synthesis of silico-aluminophosphate geopolymers Cement and Concrete Composites 93 pp 186-195
5. Shchukin E and Zelenev A 2015 Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials (New Work: CRC Press Taylor & Francis Group)
6. Комохов П. Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита,

- структура системы и пути ее реализации // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. 2007. №1. – С. 20-23
7. Елисеев, А.А., Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
 8. Максимов, А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова – СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. – 255 с.
 9. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
 10. Brinker C J and Scherer G W 1990 Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, Boston /London/Sydney/Tokyo/Toronto/San Diego/ New York)
 11. Hench L L and West J K 1990 The Sol-Gel Process Chemical Reviews 90 33–72
 12. Sanchez F and Sobolev K 2010 Constr. Build. Mat. 24 2060-2071
 13. Кузнецова, Т.В. Глиноземистый цемент /Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1983. – 272 с.
 14. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетон /И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
 15. Bushnell-Watson S M and Sharp J H 1990 On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements Cement and Concrete Research 20 (5) pp 677-686
 16. Cazboncontaining monolithie glasse and ceramics prepared bu a sol-gel proce. January James.; Bow Corning. Патент 4472510 США.
 17. Geiger G 1994 Advances in dielectric ceramics American Ceramic Society Bulletin 73 pp 57-61
 18. Vinogradov A V and Vinogradov V V 2014 Low-temperature sol-gel synthesis of crystalline materials RSC Advances 4 Issue 86 pp 45903-45919
 19. Juenger M C G, Winnefeld F, Provis J L and Ideker J H 2011 Advances in alternative cementitious binders Cement and Concrete Research 41 (12) pp 1232-1243
 20. Laurie J., Bagnall C.M. et al. Colloidal suspensions for the preparation of ceramics by a freeze casting route // Journal of Non-Crystalline Solids – vol. 147–148, 1992 – pp. 320–325.
 21. Tallon, C., Franks, G.V. Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review (2011) Journal of the Ceramic Society of Japan, 119 (1387), pp. 147-160.
 22. Novich, B.E., Sundback, C.A., Adams, R.W. Quickset injection molding of high-performance ceramics (1992) Ceramic Transactions, Forming Science and Technology for Ceramics, 26, pp. 157-164
 23. Chen Q and Soutar A M 2009 Progress on nanoceramics by sol gel process Key Engineering Materials 391 p 79-95
 24. Renoult, O. & Boilot, J.-P & Korb, Jean-pierre & Boncoeur, M.. (1995). Lithium sol-gel ceramics for tritium breeding applications. Journal of Nuclear Materials - J NUCL MATER. 223. 126-134. 10.1016/0022-3115(95)00018-6.
 25. Komarneni, Sridhar & Abothu, Isaac & Rao, Alamanda. (1999). Sol-Gel Processing of Some Electroceramic Powders. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 15. 263-270. 10.1023/A:1008793126735.

References

1. Sol-gel process [Zol'-gel' process] / Chemical Encyclopedia 2. – Moscow: Soviet Encyclopedia. – 1990. – pp 173-174
2. Sol [Zoli] / Chemical Encyclopedia 2. - Moscow: Soviet Encyclopedia. – 1990. – p. 170
3. Gel [Geli] / Chemical Encyclopedia 1. – Moscow: Soviet Encyclopedia. – 1990/ – p. 513
4. Wang Y-S, Provis J L and Dai J-G 2018 Role of soluble aluminum species in the activating solution for synthesis of silico-aluminumphosphate geopolymers Cement and Concrete Composites 93 pp 186-195
5. Shchukin E and Zelenev A 2015 Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials (New Work: CRC Press Taylor & Francis Group)
6. Komokhov P. G. Sol-gel as a concept of cement composite nanotechnology, system structure and ways of its implementation [Zol'-gel' kak koncepciya nanotekhnologii

- cementного композита, структура системы и пути ее реализации] // Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2007. №1. – С. 20-23
7. Eliseev A. A., Lukashin A. V. 2010 Functional Nanomaterials [Функциональные наноматериалы]. – Moscow: Fizmatlit. – p. 456
 8. Maksimov A I, Moshnikov V A, Tairov Y M and Shilova O A 2007 Fundamentals of Sol-gel-technology of Nanocomposites [Основаи зоl'-gel' tekhnologii nanokompozitov]. – St. Petersburg: ООО “Tekhnimedia” Elmor. – p 255
 9. Shabanova N A and Sarkisov P D 2004 Fundamentals of sol-gel technology nanosized silica [Основаи зоl'-gel' tekhnologii nanodispersnogo kremnezema]. – Moscow: Akademkniga. – p 208
 10. Brinker C J and Scherer G W 1990 Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, Boston/London/Sydney/Tokyo/Toronto/San Diego/New York)
 11. Hench L L and West J K 1990 The Sol-Gel Process Chemical Reviews 90 33–72
 12. Sanchez F and Sobolev K 2010 Constr. Build. Mat. 24 2060-2071
 13. Kuznetsova T V and Talaber I 1988 Alumina Cement [Глиноземистый цемент]. – Moskva: Stroyizdat. – p 272
 14. Akhverdov I N 1981 Basics of Concrete Physics [Основаи физики бетон]. – Moscow: Stroyizdat. –p. 464
 15. Bushnell-Watson S M and Sharp J H 1990 On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements Cement and Concrete Research 20 (5) pp 677-686
 16. Cazboncontaining monolithie glasse and ceramics prepared by a sol-gel proce. January James.; Dow Corning. U.S. Patent 4472510
 17. Geiger G 1994 Advances in dielectric ceramics American Ceramic Society Bulletin 73 pp 57-61
 18. Vinogradov A V and Vinogradov V V 2014 Low-temperature sol-gel synthesis of crystalline materials RSC Advances 4 Issue 86 pp 45903-45919
 19. Juenger M C G, Winnefeld F, Provis J L and Ideker J H 2011 Advances in alternative cementitious binders Cement and Concrete Research 41 (12) pp 1232-1243
 20. Laurie J, Bagnall C M et al. 1992 Colloidal suspensions for the preparation of ceramics by a freeze casting route J. of Non-Crystalline Solids 147–148 pp. 320–325
 21. Tallon, C., Franks, G.V. Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review (2011) Journal of the Ceramic Society of Japan, 119 (1387), pp. 147-160.
 22. Novich, B.E., Sundback, C.A., Adams, R.W. Quickset injection molding of high-performance ceramics (1992) Ceramic Transactions, Forming Science and Technology for Ceramics, 26, pp. 157-164
 23. Chen Q and Soutar A M 2009 Progress on nanoceramics by sol gel process Key Engineering Materials 391 p. 79-95
 24. Renoult, O. & Boilot, J.-P & Korb, Jean-pierre & Boncoeur, M.. (1995). Lithium sol-gel ceramics for tritium breeding applications. Journal of Nuclear Materials - J NUCL MATER. 223. 126-134. 10.1016/0022-3115(95)00018-6.
 25. Komarneni, Sridhar & Abothu, Isaac & Rao, Alamanda. (1999). Sol-Gel Processing of Some Electroceramic Powders. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 15. 263-270. 10.1023/A:1008793126735.

Погорелов С. Н.,

к.т.н., доцент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия. E-mail: pogorelovsn@susu.ru

Семеняк Г. С.,

инженер, Южно-Уральского государственного университета, г. Челябинск, Россия. E-mail: semeniakgs@susu.ru

Колмогорова А. О.,

старший преподаватель, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия. E-mail: kolmogorovaao@susu.ru

Pogorelov S. N.,

Ph.D. for construction, Associate Professor, South Ural State, c. Chelyabinsk, Russia. E-mail: pogorelovsn@susu.ru

Semenyak G. S.,

Engineer, South Ural State University, c. Chelyabinsk, Russia. E-mail: semeniakgs@susu.ru

Kolmogorova A.O.,

Senior lecturer, South Ural State University, c. Chelyabinsk, Russia. E-mail: kolmogorovaao@susu.ru

Поступила в редакцию 20.09.2020