

Комплексное модифицирование керамики на основе оксида алюминия для повышения качества литых изделий медицинского назначения

В. В. Лашнева, И. И. Максютя*, Ю. Г. Квасницкая*,
Е. В. Михнян*, А. В. Нейма*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: lashneva@ipms.kiev.ua

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,
Киев, e-mail: mixnyan@ukr.net

Предложено улучшить качество литых изделий медицинского назначения комплексным модифицированием керамической массы — введением металлических порошков алюминия и кремния в огнеупорную смесь на основе оксида алюминия. Полученный эффект повышения прочности керамики при изгибе объясняется интенсификацией образования муллита — фазовой составляющей, выполняющей роль огнеупорного каркаса.

Ключевые слова: керамика, оксид алюминия, модификаторы, форма, литые изделия медицинского назначения.

Введение

Теоретические и практические разработки сотрудников Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины и Физико-технологического института металлов и сплавов НАН Украины в области материаловедения и огнеупорной биоинертной керамики позволили продолжить исследования в области оптимизации составов как биоинертных сплавов на основе титана и кобальта, так и огнеупорных смесей для формовочной массы, плавильных тиглей и литейных стержней [1].

Цель данной работы — повысить качество литых конструкций медицинского назначения, применив комплексное модифицирование формовочной массы — введение в огнеупорную керамическую смесь на основе корунда (Al_2O_3) дисперсных металлических порошков алюминия и кремния в качестве модификаторов.

На предыдущих этапах работы были сформулированы основные принципы управления физико-химическими и механическими характеристиками огнеупорных керамических смесей для тиглей, форм, стержней за счет введения в них металлических порошков указанных элементов, что получило название метода мономодифицирования [2]. Это позволило разработать составы керамических смесей, предназначенных для литья сложнопрофильных конструкционных элементов различного назначения, работающих в экстремальных условиях воздействия окружающей среды.

Известно, что литейным формам, изготовленным с применением системы корунд—связующее этилсиликат, присуща заметная пористость, трудноконтролируемая усадка, а также низкая прочность вследствие

© В. В. Лашнева, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, Е. В. Михнян,
А. В. Нейма, 2015

наличия аморфного кремнезема. Это является причиной недостаточной огнеупорности при длительных контактах с расплавами многокомпонентных высокотемпературных сплавов медицинского назначения на основе кобальта ($T_{пл} > 1350$ °С). Анализ научной литературы и собственные эмпирические исследования показали, что присутствие диоксида кремния (SiO_2) на поверхности огнеупорной керамики может приводить к обеднению поверхности отливки титаном и хромом, что ухудшает эксплуатационные свойства изделий [3].

Одним из путей устранения этих недостатков является усовершенствование системы корунд—связующее этилсиликат—модификаторы введением в композицию формовочных смесей комплексов элементов-модификаторов, что обеспечивало бы связывание остаточного кремнезема в кристаллическую высокотемпературную фазу и повышало бы как химическую инертность форм, так и их прочностные характеристики (температуру деформации под нагрузкой, предел прочности при изгибе и сжатии).

Экспериментальная часть

В применяемую для отливки изделий керамическую смесь для изготовления форм на основе электрокорунда (марок М-5, М-10, М-40, М-50 (ГОСТ 28818-90 [4]) в качестве огнеупорного наполнителя и гидролизованного раствора этилсиликата 40 (ТУ 2435-427-05763441-2004 [5]) в качестве связующего с использованием кислоты соляной технической

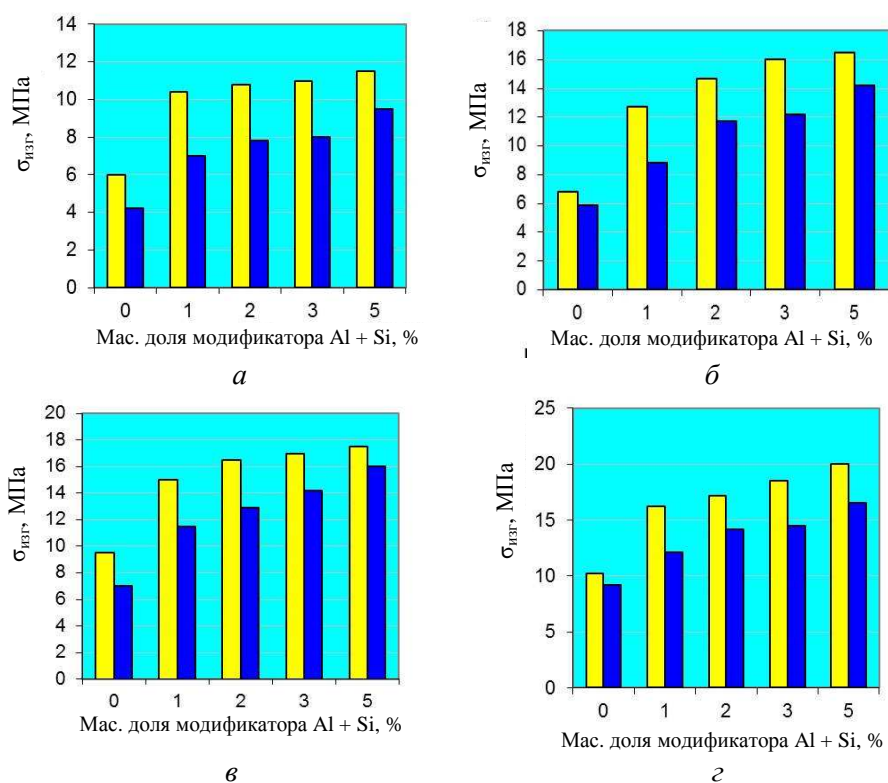


Рис. 1. Влияние количества комплексного модификатора Al + Si на предел прочности при изгибе керамической смеси на основе корунда, полученной при температурах обжига 950 (а), 1100 (б), 1300 (в) и 1500 °С (г). Температура испытаний 20 (□) и 1050 °С (■).

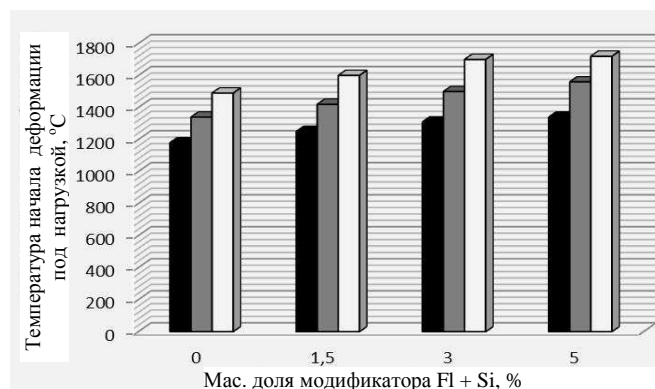


Рис. 2. Влияние количества комплексного модификатора Al + Si на температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа керамической смеси на основе корунда, полученных при температурах обжига 1200 (■), 1400 (▨) и 1600 °C (□).

(ДСТУ 2904-94 [6]) и этилового спирта (ДСТУ 4221:2003 [7]) дополнительно в виде модификаторов вводили дисперсный порошок алюминия марки АСД-4 (ТУ 48-5-226-87 [8]) и порошок кремния Кр-1 (ГОСТ 2169-69 [9]).

При фиксированных значениях введенного кремния — 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5% (здесь и далее в массовых долях процента) количество порошка алюминия изменяли от 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 до 5,0% и подвергали образцы обжигам при разных температурах от 950 до 1500 °C. Как показали эксперименты, количество алюминия менее 0,5% незначительно увеличивает предел прочности образцов при изгибе (ГОСТ Р 50526-93 [10]) при температурах испытаний 20 и 1050 °C, а при содержании его 3,5% прочностные свойства повышаются до максимума при всех значениях введенного кремния. Но при дальнейшем увеличении количества алюминия уровень свойств снижается. Выборочно, на образцах с 3,5% алюминия с добавлением 0,5—2,5% кремния были проведены испытания таких характеристик, как предел прочности при изгибе и температура начала деформации под нагрузкой (ГОСТ 4070-2000 [11]). Высокий уровень прочностных характеристик продемонстрировали образцы с содержанием 3,5% алюминия и 2,0% кремния (рис. 1, 2).

Обсуждение результатов

Полученный эффект повышения свойств можно объяснить следующим. При анализе фазово-химических процессов в системе керамический наполнитель—связующее—комплексный модификатор было установлено, что фазовой составляющей, выполняющей роль дополнительного огнеупорного каркаса в данной системе, может стать, аналогично мономодифицированию, такое соединение, как муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (рис. 3). Образование муллита при высокотемпературном обжиге ($T_{\text{обж}} > 1300$ °C) подтверждается рентгенофазовым анализом на установке ДРОН-2. Степень муллитизации при введении в качестве модификаторов комплексно алюминия и кремния определяли по методике, основанной на зависимости дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы (рис. 4).

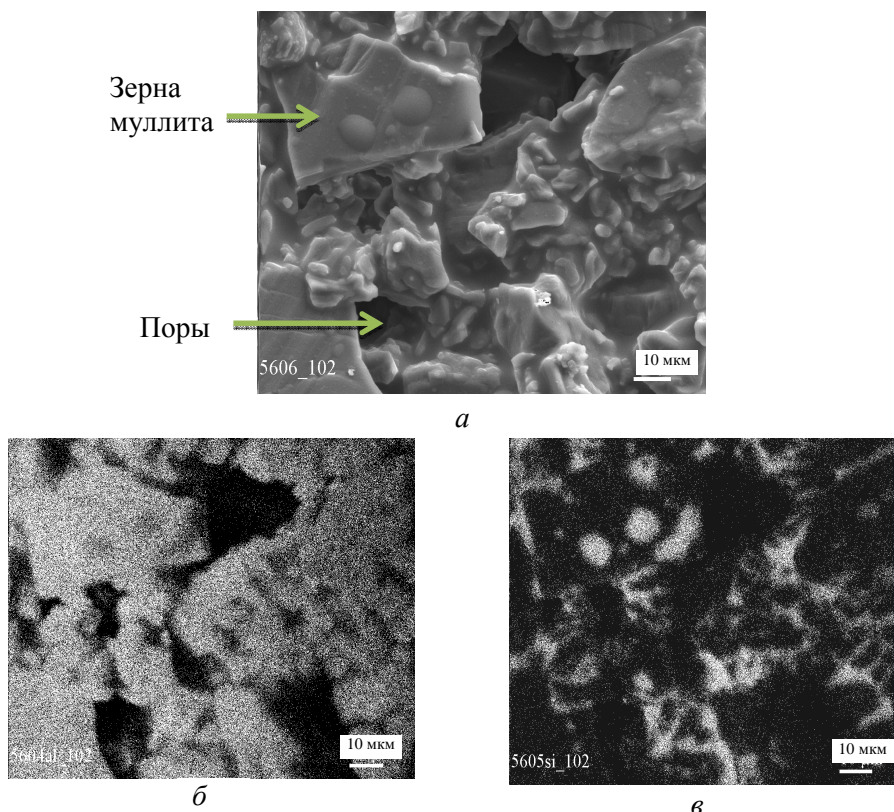
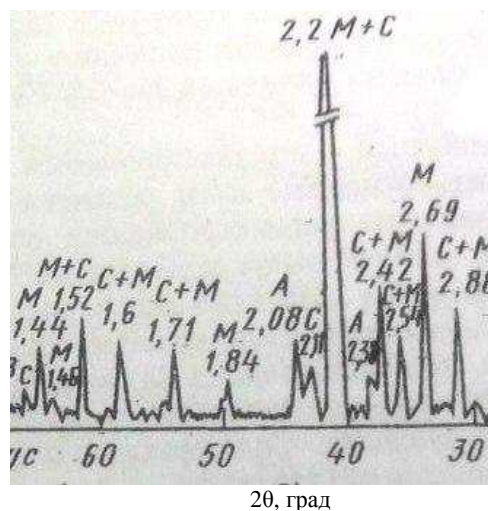


Рис. 3. Микроструктура керамики на основе корунда, модифицированного алюминием и кремнием, в электронных (*a*) и характеристических лучах алюминия (*б*) и кремния (*в*).

Рис. 4. Дифрактограмма керамики на основе корунда с модификаторами.

Вероятно, при введении модификаторов в композиции на основе корунда в качестве наполнителя и связующего на основе гидролизованного этилсиликата в процессе высокотемпературного обжига происходит окисление модификаторов, сопровождающееся локальным выделением тепла при экзотермических реакциях,



что подтверждается проведенными ранее исследованиями по термометрии разрабатываемых смесей [12]. Именно эти процессы, наряду с ускорением взаимодиффузии элементов при высоких температурах, обуславливают дополнительную активацию образования оксидов элементов-модификаторов при взаимодействии со свободным диоксидом кремния из связующего и оксида алюминия из наполнителя. При этом интенсифици-

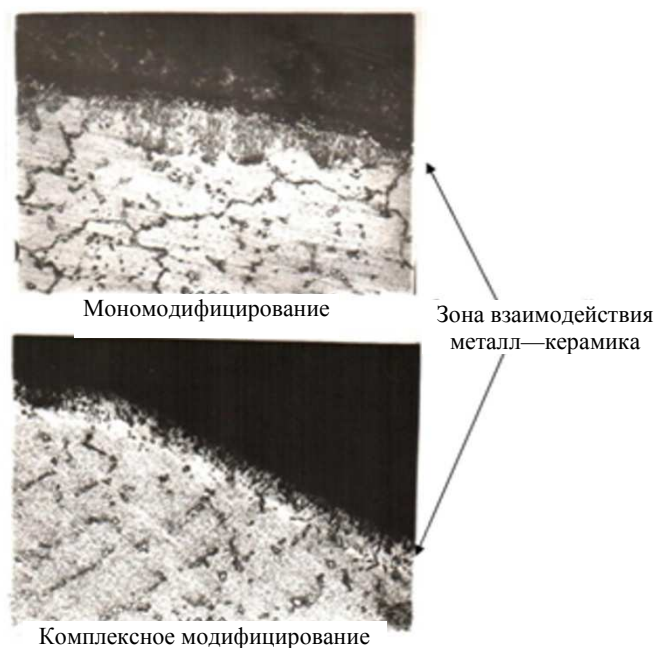


Рис. 5. Микроструктура (x200) контактной зоны керамическая форма—отливка.

руется термическая диссоциация Al_2O_3 и SiO_2 с образованием высокотемпературного соединения муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

По данным химического анализа, уменьшение количества свободного диоксида кремния до 5—7% в сравнении с немодифицированной формой за счет его связывания в термодинамически более прочное соединение муллита в результате введения в керамическую смесь комплекса модификаторов значительно повысило химическую инертность внутреннего облицовочного слоя оболочковой формы, изготовленной из разработанной смеси. Так, методом оптической металлографии выявлено сужение глубины контактного слоя керамика—отливка с 50—70 до 20—30 мкм (рис. 5). А методом микрорентгеноспектрального анализа доказано отсутствие обеднения приповерхностной области отливки активными элементами (Ti, Cr) при применении новой разработанной керамической смеси.

Выводы

Определено оптимальное для повышения прочности при изгибе корундовой керамики количество комплексного модификатора в виде металлических порошков — (3,0—3,5%) Al + (1,5—2%) Si.

Сформулирован предполагаемый механизм упрочнения разработанной керамической смеси: окисляющиеся в процессе высокотемпературного отжига элементы-модификаторы при протекании твердофазной диффузной реакции муллитизации упрочняют каркас огнеупорной смеси, образуя на границах зерен Al_2O_3 муллитовую связку $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, что доказано рентгеноструктурным, рентгенофазовым и микрорентгеноспектральным анализами.

Можно предположить, что при комплексном модифицировании в рассмотренных случаях проявляется не только суммарный эффект влияния

каждого из видов модификаторов, но и усиливается взаимное влияние друг на друга, то есть имеет место синергетический эффект взаимодействия.

1. *Максюта И. И.* Технологические процессы получения высококачественных медицинских сплавов на кобальто-хромовой основе / И. И. Максютa, Ю. Г. Квасницкая, В. В. Лашнева // Современная электрометаллургия. — 2011. — № 3. — С. 46—50.
2. *Симановский В. М.* Основные требования к формовочным материалам для получения деталей с ориентированной структурой / [В. М. Симановский, И. И. Максютa, Ю. Г. Квасницкая и др.] // Вісник Донбаської держ. машинобудівної академії. — 2011. — № 4. — С. 139—141.
3. *Максюта И. И.* Повышение точности сложнопрофильных отливок при применении комплексномодифицированной стержневой керамики / [И. И. Максютa, Ю. Г. Квасницкая, Е. В. Михнян, А. В. Нейма] // Металл и литье Украины. — 2014. — № 4. — С. 33—37.
4. *ГОСТ 28818-90.* Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия.
5. *Технические условия ТУ 2435-427-0576341-2004.* Связующее. Этилсиликат-40.
6. *ДСТУ 2904-94.* Кислота соляна синтетична технічна. Технічні умови.
7. *ДСТУ 4221:2003.* Спирт этиловый ректификованный. Технические условия.
8. *Технические условия ТУ 48-5-226-87.* Порошок алюминиевый сферический дисперсный.
9. *ГОСТ 2169-69.* Кремний технический. Технические условия.
10. *ГОСТ Р 50526-93.* ГОСТ: Огнеупоры. Метод определения предела прочности при изгибе при комнатной температуре.
11. *ГОСТ 4070-2000.* Изделия огнеупорные. Метод определения температуры деформации под нагрузкой.
12. *Симановский В. М.* Теория и технология модифицирования формовочных смесей для отливок из специальных сплавов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — К. : ФТИМС НАН Украины, 2008. — 36 с.

Комплексне модифікування кераміки на основі оксиду алюмінію для підвищення якості литих виробів медичного призначення

В. В. Лашнева, І. І. Максютa, Ю. Г. Квасницка, О. В. Михнян, О. В. Нейма

Запропоновано полішити якість литих виробів медичного призначення комплексним модифікуванням керамічної маси — введенням металевих порошків алюмінію та кремнію у вогнетривку суміш на основі оксиду алюмінію. Отриманий ефект підвищення міцності кераміки при вигині пояснюється інтенсифікацією утворення муліту — фазової складової, що виконує роль вогнетривкого каркаса.

Ключові слова: кераміка, оксид алюмінію, модифікатори, форма, литі вироби медичного призначення.

Complex modification of the alumina-based ceramics to improve quality of the cast medical articles

V. Lashneva, I. Maksyuta, Yu. Kvasnitskaya, E. Mihnyan, A. Neima

The authors proposed to improve quality of the cast medical articles via complex modification of the ceramics by introducing aluminum and silicon metallic powders into the alumina-based refractory mixture. The effect of increase in the ceramics bending strength is explained by the intensification of mullite formation — phase component playing the role of a refractory frame.

Keywords: ceramics, alumina, form, modifiers, cast medical articles.