

УДК 621.926.5

DOI: 10.15372/ChUR2023486

EDN: XPWVMA

## Переработка отходов из диборида циркония методом измельчения и повторного искрового плазменного спекания

В. И. МАЛИ<sup>1</sup>, М. А. КОРЧАГИН<sup>2,3</sup>, А. Г. АНИСИМОВ<sup>1</sup>, М. А. ЕСИКОВ<sup>1,2</sup>, М. Г. ДЕНИСОВ<sup>3</sup>,  
О. И. ЛОМОВСКИЙ<sup>3</sup>, О. В. ЖАКОВА<sup>4</sup>, Т. В. КАЙСИНА<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: anis@hydro.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
Новосибирск (Россия)

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск (Россия)

<sup>4</sup>Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов,  
Пермь (Россия)

(Поступила 20.09.22; после доработки 24.03.23)

### Аннотация

Предложен экономичный и экологически безопасный способ переработки методом измельчения с помощью проточной центробежной мельницы ЦЭМ-7-1 отходов после электроэрозионной обрезки заготовок, полученных искровым плазменным спеканием порошковой композиции на основе диборида циркония с добавками карбида кремния, оксидов лантана и иттрия. Исследована микроструктура и фазовый состав спеченных заготовок, изготовленных из исходной порошковой композиции и из порошка, полученного после размола отходов керамики, остающихся после чистовой обработки готовых изделий. Показано, что для увеличения выхода измельченного порошка необходимо предварительное дробление самых крупных частей отходов, которые не поддаются размолу в мельнице. Выявлено отсутствие различий в фазовом составе исходных и переработанных смесей порошков и заготовок из них, что показывает возможность повторного использования отходов для искрового плазменного спекания изделий из керамических порошков на основе диборида циркония с целью сокращения расхода исходных компонентов.

**Ключевые слова:** искровое плазменное спекание, порошковая металлургия, диборид циркония, переработка отходов

### ВВЕДЕНИЕ

Для спекания керамических изделий эффективно применяется метод искрового плазменного спекания (ИПС), позволяющего получать высокоплотные тугоплавкие материалы в течение нескольких минут при сравнительно низких тем-

пературах консолидации. Метод ИПС используют для спекания сверхвысокотемпературной керамики, например, на основе диборида циркония ( $ZrB_2$ ), имеющей температуру плавления более 3000 °С [1]. Однако эта технология не позволяет сразу получать качественные однородные изделия сложной геометрической формы с пере-

падами по высоте. Поэтому для получения сложных форм после спекания керамических заготовок применяется последующая обработка (например, электроэрозионная обработка или высокоскоростное фрезерование), после которой образуются отходы из исходного материала заготовки.

Переработка отходов из керамики для вторичного использования – актуальная задача, направленная на экономию ресурсов и снижение влияния производственных отходов на окружающую среду. В научных работах и на практике чаще всего можно встретить вторичное использование измельченной строительной керамики, цементных отходов, в том числе их последующее спекание методом ИПС [2]. По вопросу переработки специальных керамик можно отметить некоторые опубликованные результаты. В работе [3] предложен экономичный способ переработки абразивных отходов карбида бора путем низкотемпературного спекания, достигаемого за счет добавления алюминия. Разработан способ переработки диоксида циркония гидротермальным измельчением в автоклаве с последующей обработкой полученного порошка в шаровой мельнице [4]. Отметим большую продолжительность такого метода измельчения образца – от 12 до 48 ч. Среди способов переработки отходов можно выделить растворение отходов в кислотах или обработку ими керамических порошков, которые нельзя отнести к экологичным и безопасным методам. Обработка порошков  $ZrB_2$  в мельницах осуществляется обычно в целях подготовки смесей, увеличения дисперсности и механоактивации. В [5] порошок диборида циркония обрабатывали в мельнице с мелющими телами из того же материала и затем спекали горячим прессованием при температуре 2200 °С и при временах выдержки от 0.5 до 2 ч, получая крупнозернистую (25–50 мкм) керамику. После двухчасового спекания отмечается зернограничная диффузия углерода из графитовой матрицы, при меньшей длительности спекания примеси в образцах не обнаруживаются. Включения углерода могут улучшать вязкие свойства композитной керамики на основе диборида циркония и карбида кремния (SiC) [6].

Среди способов переработки материалов механическое измельчение в мельницах является одним из наиболее экологически чистых, не требующих больших затрат ресурсов и времени. Цель данной работы – разработка методики переработки отходов из композиционного мате-

риала на основе  $ZrB_2$  механическим измельчением и исследование возможности их использования для повторного искрового плазменного спекания изделий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение заготовки и отходов*

Для изготовления керамических изделий применяли однородную порошковую композицию на основе  $ZrB_2$ , полученную путем проведения механоактивации смеси порошков в планетарной мельнице МП6/0.5 (ООО “Техно-центр”, Россия), которая предназначена для размолла частиц различных материалов с помощью шаров, загружаемых с частицами размалываемого материала в специальные контейнеры (стаканы). Исходный состав используемой порошковой смеси:  $ZrB_2$  (80 об. %), SiC (20 об. %) с добавками  $Y_2O_3$  (3 мас. %),  $La_2O_3$  (2 мас. %). Добавки карбида кремния, оксидов лантана ( $La_2O_3$ ) и иттрия ( $Y_2O_3$ ) обеспечивают уменьшение температуры спекания и улучшают окислительную стойкость керамики [1].

Исследование микроструктуры исходного порошка и заготовки проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония). Микрорентгеноспектральный анализ осуществляли с помощью приставки к электронному микроскопу QuantaxX-Flash 4010 (Bruker, Германия). Рентгенограммы образцов регистрировали при помощи дифрактометра ДРОН-3 (НПП Буревестник, Россия,  $CuK_\alpha$ -излучение).

С целью определения гранулометрического состава порошковой композиции проведен анализ размера частиц методом лазерной дифракции с помощью анализатора Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

Из полученной порошковой композиции изготавливали керамические заготовки методом ИПС в установке LABOX-1575 (Sinterland, Япония).

Порошковый материал помещали в графитовую матрицу между графитовыми пуансонами, через которые в установке пропускается импульсный постоянный ток при одноосном сжатии заданным давлением. Процесс спекания проходит в вакуумной среде (10–20 Па). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, усилие сжатия увеличивали пропорционально температуре. Максимальная температура составляла 1550–1600 °С, конечное давление одноосного

сжатия – 30 МПа, время выдержки при максимальных температуре и давлении – 5 мин. Измерение температуры производили с помощью инфракрасного пирометра с наружной поверхности графитовой формы.

Для создания изделия конечной формы полученную после ИПС заготовку обрабатывали с помощью электроэрозионного проволочно-вырезного станка V350G (Eхсетек, Тайвань).

### Переработка отходов

После искрового спекания заготовки из порошковой композиции на основе  $ZrB_2$  и ее электроэрозионной обработки образуется значительное количество отходов в виде плотных и прочных обрезков заготовки различных размеров. По форме это пластинки толщиной от 2 до 5 мм и более крупных размеров (порядка 20–30 мм).

Для измельчения отходов использовали проточную центробежную мельницу ЦЭМ-7-1, разработанную в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) [7]. Центробежная мельница с помольными камерами круглого сечения (рис. 1) состоит из платформы 1; помольных камер 2 с загрузочными и разгрузочными горловинами, с мелющими телами 3; водила 4; приводного эксцентрикового вала 5 с противоположенными эксцентриковыми шейками 6; подвижных рычагов 7; стержня 8, установленного внутри каждой помольной

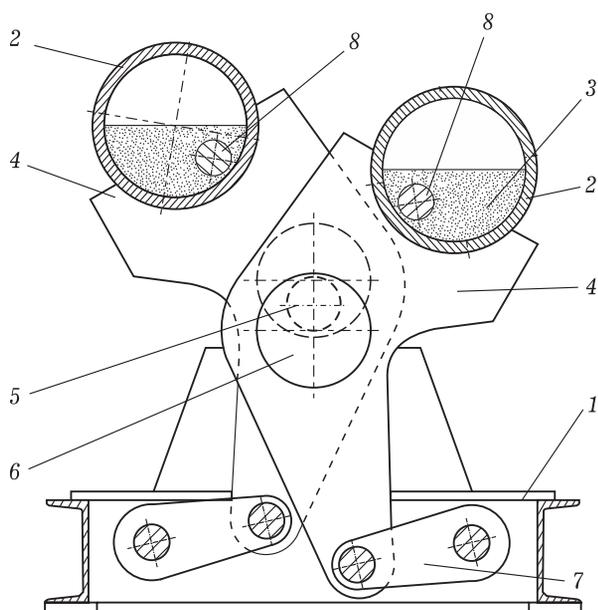


Рис. 1. Схема центробежной мельницы.

камеры по всей ее длине эксцентрично ее продольной оси.

Помольные камеры могут быть либо круглого, либо эллипсоидного, либо овального сечения.

Перед началом работы мельницы помольные камеры 2 со стержнями 8 внутри камер и опорными вкладышами устанавливаются и закрепляются на водилах 4 так, чтобы стержни 8 располагались либо ближе к стенке помольной камеры, либо ближе к ее центру. Расположение стержней зависит от вида измельчаемого материала и желаемого размера фракции измельченного материала. Затем в помольные камеры загружаются мелющие тела (например, в виде стальных шариков из расчета примерно 50 % объема помольной камеры) и измельчаемый материал.

Положение помольных камер на противоположных водилах и положение стержней внутри камер зависит от физических свойств измельчаемого материала: для плотного материала, например вольфрама, стержень располагается ближе к стенке камеры, для менее плотного материала, например мрамора, – ближе к центру камеры.

Различные формы выполнения помольных камер и возможность вращения помольной камеры при ее креплении на водиле, а также применение стержней внутри помольных камер создают большую вариативность траекторий мелющих тел и измельчаемого материала, а также взаимного силового воздействия как мелющих тел на измельчаемый материал, так и частиц измельчаемого материала между собой.

Основные технические данные мельницы: режим работы – непрерывный; мощность электродвигателя – 5,5 кВт; внутренний объем одного барабана – 19 дм<sup>3</sup>; производительность мельницы по кварцевому песку – 50 кг/ч; масса мельницы – 235 кг.

В качестве мелющих тел при измельчении отходов спеченного керамического материала на основе  $ZrB_2$  использовались стальные шары из стали марки ШХ15 диаметром 8–10 мм. Механохимическую обработку проводили в воздушной среде с исходным соотношением масс шаров/отходов (кг), равным 3,5 : 4. Так как использовалась мельница проточного типа, определить точное отношение массы образца к массе шаров невозможно.

Микрофотографии измельченных отходов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ 1000 (Hitachi, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Свойства исходной порошковой композиции

На рис. 2 представлена микрофотография исходной порошковой композиции на основе диборида циркония. Согласно полученным данным, порошковая композиция состоит преимущественно из фазы диборида циркония ( $ZrB_2$ ) и фазы карбида кремния ( $SiC$ ) и представляет собой смесь мелких частиц различной формы и агломератов мелких частиц. Микрорентгено-спектральный анализ показал наличие в исходной порошковой композиции таких элементов, как цирконий, кремний, углерод. По результатам расшифровки рентгенограммы обнаружены следующие фазы:  $SiC$  гексагональной и ромбоэдрической модификаций,  $ZrB_2$  гексагональной модификации. Согласно анализу гранулометрического состава порошковой композиции после механоактивации, средний размер частиц составляет 4.04 мкм.

### Исследование спеченного керамического материала заготовки

Фазовый состав спеченной керамической заготовки исследовали с помощью качественного рентгенофазового анализа (РФА). На поверхности излома образца обнаружены следующие соединения:  $ZrB_2$  гексагональной модификации,  $SiC$  различных модификаций.

Анализ микроструктуры заготовки методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, что поверхность представлена следующими фазами: преимущественно фазой серого цвета, содержащей цирконий ( $Zr$ ), и фазой тем-

ного цвета, содержащей кремний ( $Si$ ). Частицы порошка плотно спеклись в агрегаты различного размера и формы. Микрофотографии полученной керамической заготовки представлены на рис. 3. На рис. 4 приведены результаты локального рентгеноспектрального микроанализа поверхности образца в различных точках, состоящие из снимка с указанной локализацией пучка зондирования и изображения зарегистрированного спектра.

### Характеризация отходов и спеченной заготовки на их основе

В результате проведенных экспериментов установлено, что уже при однократной обработке отходов в используемой мельнице в течение 20 мин основная часть загрузки отходов измельчается в порошок с бимодальным распределением частиц по размерам. Основная фракция

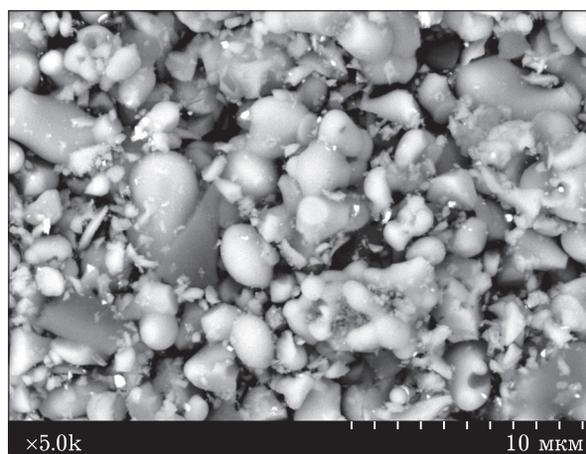


Рис. 2. Микрофотография исходной порошковой композиции.

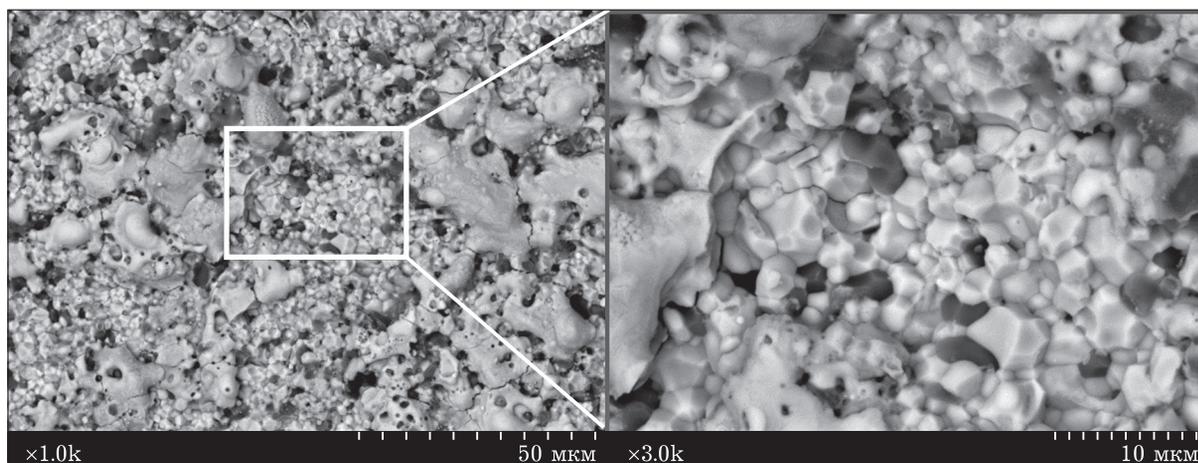


Рис. 3. Микрофотографии при разном увеличении излома керамической заготовки, спеченной из исходного порошка.

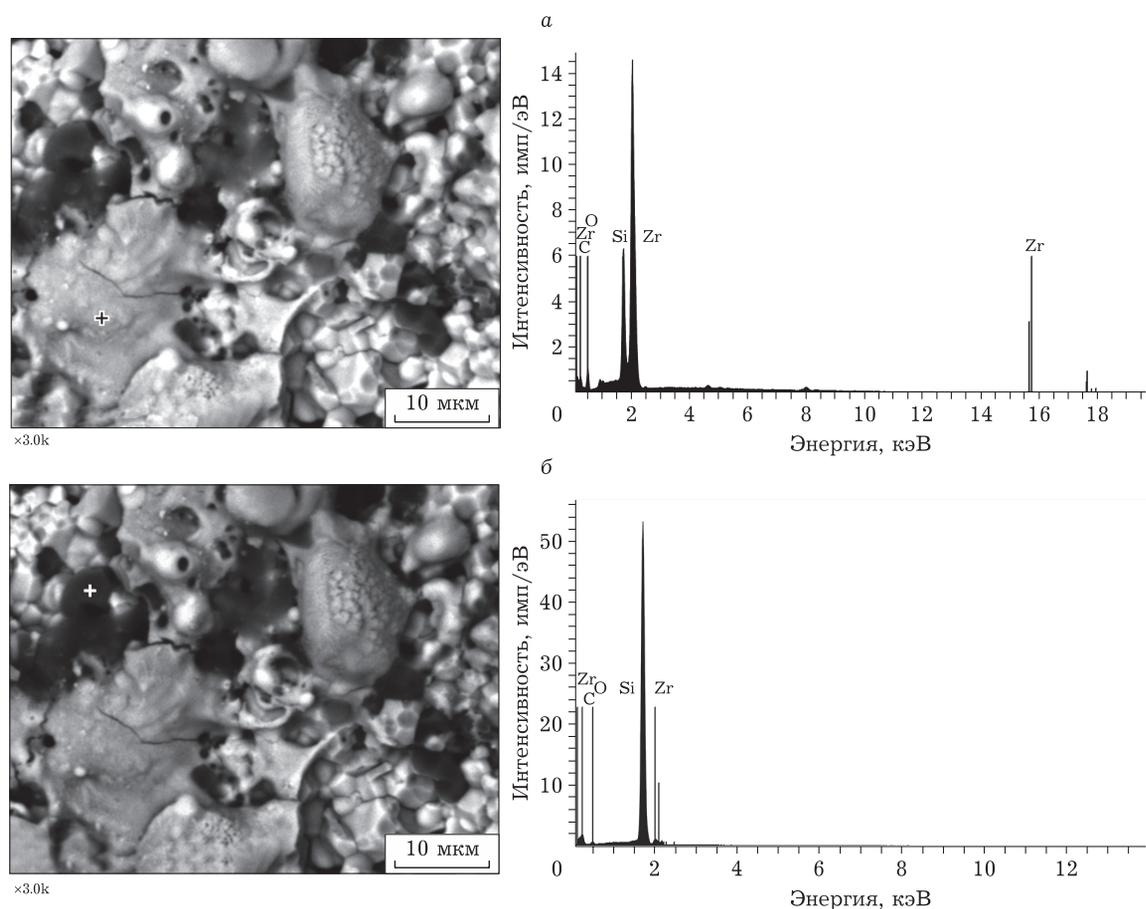


Рис. 4. Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа поверхности керамической заготовки, спеченной из исходного порошка (а – в серой области; б – в темной области).

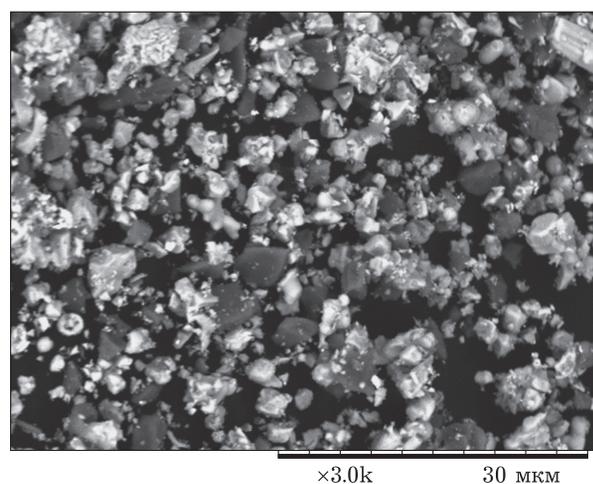


Рис. 5. Микрофотография основной фракции измельченных отходов.

состоит из частиц осколочной формы с размерами 1–5 мкм. На рис. 5 представлена микрофотография этой фракции порошка. Вторая, меньшая по объему, часть порошка состоит из частиц округлой формы с размерами 30–40 мкм.

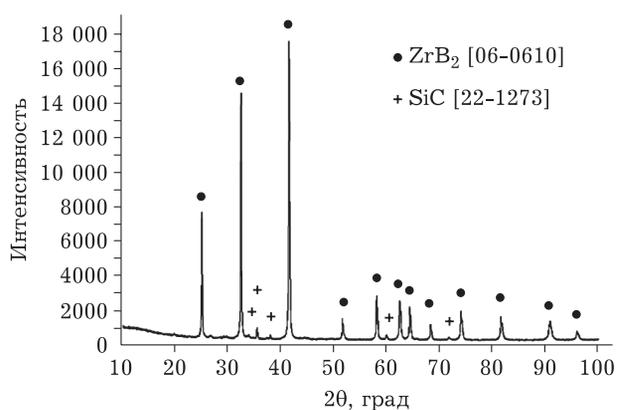


Рис. 6. Рентнограмма измельченных отходов.

Кроме измельченного порошка в барабанах мельницы остаются самые крупные куски исходной навески отходов массой 555 г с размерами 15–30 мм. В результате обработки произошла только их овализация. Отсюда следует, что

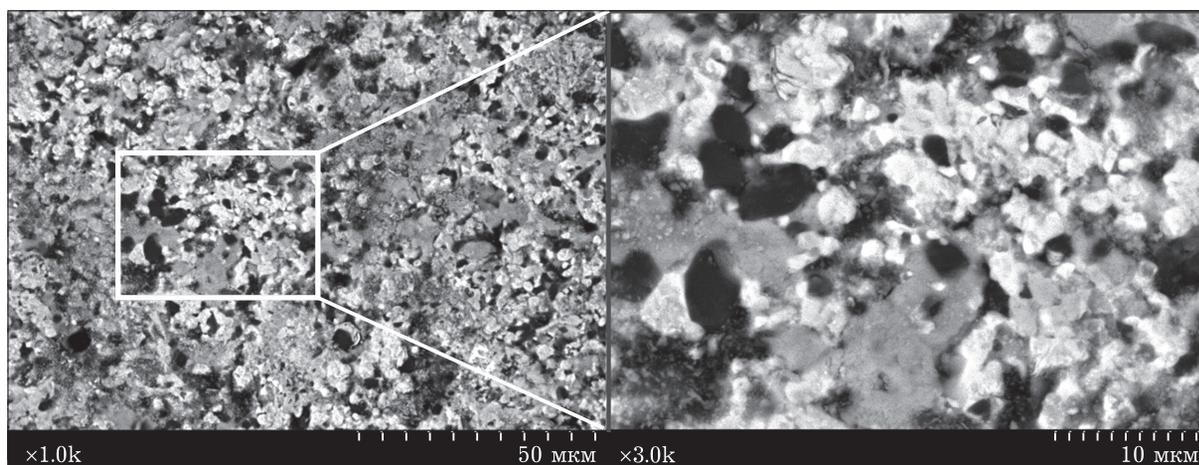


Рис. 7. Микрофотографии при разном увеличении керамической заготовки из переработанного материала.

для увеличения выхода измельченного порошка необходимо предварительное дробление самых крупных кусков отходов. С другой стороны, остающиеся крупные овализованные куски отходов в дальнейшем можно использовать в качестве мелющих тел вместо стальных шаров.

По данным РФА, в результате обработки отходов в используемой мельнице фазовый состав идентичен таковому в исходной порошковой композиции. На рис. 6 приведена рентгенограмма измельченных отходов.

Порошки, полученные в результате обработки отходов, применяли для повторного искрового спекания объемных образцов при тех же режимах и размерах, как для исходных заготовок, и затем изучали микроструктуру полученного изделия.

Методом СЭМ проведено исследование микроструктуры и определен элементный состав полученной спеченной заготовки.

Анализ микроструктуры заготовки показал, что поверхность излома представлена следующими фазами: преимущественно светлой фазой, содержащей цирконий (Zr), и темной фазой, содержащей кремний (Si). Частицы порошка плотно спеклись в агрегаты различного размера и формы. Микрофотографии излома полученной керамической заготовки из переработанного порошка при разном увеличении представлены на рис. 7.

На рис. 8 приведены результаты локального рентгеноспектрального микроанализа поверхности излома образца в различных точках, состоящие из снимка с указанной локализацией пучка зондирования и изображения зарегистрированного спектра. Наличие следов железа в керамической заготовке обусловлено тем, что при из-

мельчении порошка в мельнице были использованы мелющие шары из стали.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные работы по переработке отходов, полученных при искровом спекании порошковых материалов на основе диборида циркония. Для измельчения отходов применялась проточная центробежная мельница. Показано, что для увеличения выхода измельченного порошка необходимо предварительное дробление самых крупных частей отходов. Остающиеся крупные овализованные куски отходов в дальнейшем можно использовать в качестве мелющих тел вместо стальных шаров для избегания загрязнения порошка железом.

Проведены исследования микроструктуры, элементного, фазового и гранулометрического состава исходной порошковой композиции и порошка, полученного после измельчения отходов. Результаты анализа микроструктуры и элементного состава спеченных керамических материалов из исходной порошковой композиции и из порошка, полученного после измельчения отходов, свидетельствуют о возможности повторного использования отходов для искрового спекания изделий из керамических порошков на основе диборида циркония, что сократит расход исходных компонентов.

Работа в части измельчения и исследования порошков выполнена в рамках госзадания ИХТТМ СО РАН (тема № 121032500067-9).

Работы по спеканию и обработке заготовок выполнены в рамках госзадания ИГиЛ СО РАН (тема № 1021101115342-6).

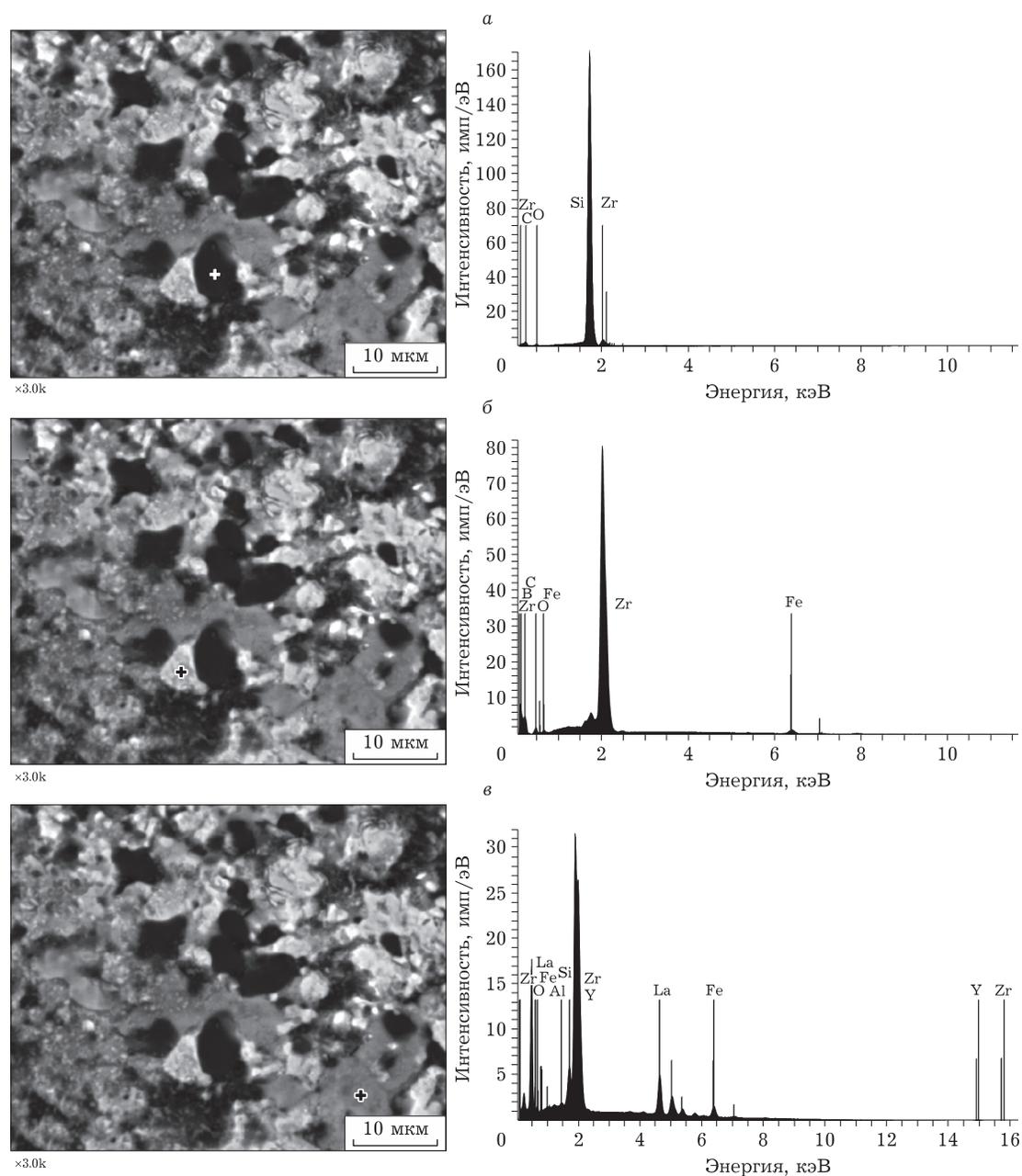


Рис. 8. Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа поверхности керамической заготовки из переработанного материала (а – в темной области; б – в светлой области; в – в серой области).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лямин Ю. Б., Пойлов В. З., Прямилова Е. Н., Ефимов А. А., Мали В. И., Анисимов А. Г. Синтез керамики на основе боридов циркония и гафния методом искрового плазменного спекания и исследование ее термоокислительной стойкости // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 160–166.
- 2 Abass M., Kanda Y. Ceramics based on concrete wastes prepared by spark plasma sintering // *Proces. Appl. Ceram.* 2021. Vol. 15, No. 1. P. 100–109.
- 3 Gao S., Dong K., Li X., Kong J., Wang S., Xing P., Li P. An economic and environment friendly way of recycling boron carbide waste to prepare  $B_4C/Al$  composite ceramic // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2019. Vol. 16, No. 3. P. 1032–1040.
- 4 Kamiya M., Mori Y., Kojima T., Sasai R., Itoh H. Recycling process for yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics using a hydrothermal treatment // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2007. Vol. 9. P. 27–33.
- 5 Neuman E. W., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G. Processing, microstructure, and mechanical properties of large-grained zirconium diboride ceramics // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 670. P. 196–204.
- 6 Nguyen V.-H., Delbari S. A., Shahedi Asl M., Le Q. V., Ahmadi Z., Farvizi M., Mohammadi M., Shokouhimehr M., Sabahi Namini A.  $ZrB_2-SiC_w$  composites with different carbonaceous additives // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 95. Art. 105457.
- 7 Пат. RU 82140 U1, 2007.