

УДК 666.651; 666.652; 666.291.5

Е.М. Дятлова, доцент; С.Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник; Е.С. Какошко, инженер;
Г.В. Попова, инженер; Н.В. Смольская, студентка

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ С МАЛЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

Technological peculiarities of the ceramic materials synthesis with the low temperature coefficient of linear expansion have been studied. Ceramic materials have been get by two methods: direct synthesis from raw materials and by means of addition in the ceramic mass of preliminary synthesized crystalline phases. Advantage of the direct method from raw materials has been shown. This method provides assigned complex of thermal and physical and mechanical properties.

Получение технической керамики с малым тепловым расширением является весьма сложным процессом, поскольку наряду с низким или близким к нулю температурным коэффициентом линейного расширения она должна иметь и ряд других достаточно высоких показателей таких свойств, как термостойкость, относительная пластичность, механическая прочность, химическая устойчивость, которые тесно взаимосвязаны между собой и во многом зависят от условий синтеза [1].

При синтезе такой керамики используются всевозможные методы и технологические приемы. Они включают соосаждение из водных растворов различных компонентов для получения соединений, имеющих сложные химические формулы [2], высокотемпературное твердофазное спекание смеси тонкодисперсных порошков различных компонентов [3–6], длительные временные (до 200 ч) выдержки и применение высоких давлений и различных приемов формования [7].

По мнению авторов [8], существующие теории теплового расширения твердых тел не дают указаний на то, в каком направлении следует осуществлять поиск однофазных материалов со сверхнизким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). На практике прибегают к созданию композитов, в которых одна из фаз имеет отрицательные значения этого коэффициента. Как указывалось выше [2–7], на полученные результаты влияют способы изготовления керамики, среди которых можно выделить направленное микрорастрескивание, зернограничную сепарацию, медленные фазовые превращения.

В ранее проведенных исследованиях [9–12] нами показана перспективность получения керамики с близкими к нулю или отрицательными значениями ТКЛР в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

В настоящей работе исследовались два типа кордиерито-эвкриптитовой керамики. В первом случае ее состав проектировался на основе заданного фазового соотношения в бинарной системе «кордиерит–эвкриптит». Установлено, что минимальные значения ТКЛР в температурном интервале 20–400°C имела композиция при соотношении кордиеритовой составляющей к эвкриптитовой, равном 40 : 60.

Во втором случае в керамику на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ вводилась добавка оксида цинка, и минимальные значения ТКЛР достигались при добавке ZnO в количестве 4 мас. % при эквивалентной замене MgO .

Оба вида керамики изготавливались прямым синтезом непосредственно из сырьевых материалов (глина, тальк, глинозем) и химических реактивов (Li_2CO_3 , ZnO), взятых в определенных расчетных количествах.

Известно, что довольно распространенным приемом являются предварительный синтез определенных кристаллических составляющих и их добавка в измельченном виде в керамические массы [3–6]. Поэтому оба типа керамики были получены нами с использованием этого технологического приема. В первом случае керамика синтезировалась из кристаллических составляющих, полученных путем спекания при оптимальных условиях компонентов в стехиометрических соотношениях, характерных для кордиерита и эвкриптита. Полученные спеки кристаллических фаз вводились в керамическую композицию также в соотношении, равном 40 : 60.

Во втором случае предварительно синтезировался ганит (ZnAl_2O_4), который вводился для эквивалентной замены соответствующих количеств ZnO и Al_2O_3 в керамике исходного состава.

На рисунке приведены сравнительные показатели ТКЛР для обоих типов керамики, полученной прямым синтезом и с использованием предварительно синтезированных кристаллических составляющих. Из полученных данных следует, что метод прямого синтеза керамики более эффективен с позиции получения минимальных значений ТКЛР, которые достигают отрицательных величин при 400°C ($-0,18 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для состава 1 и $-0,25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для состава 2), а значения ТКЛР керамики, полученной вторым методом, т. е. с использованием предварительно синтезированных кристаллических фаз, равных $+1,44 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для состава 1' и $+0,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для состава 2'.

$\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$

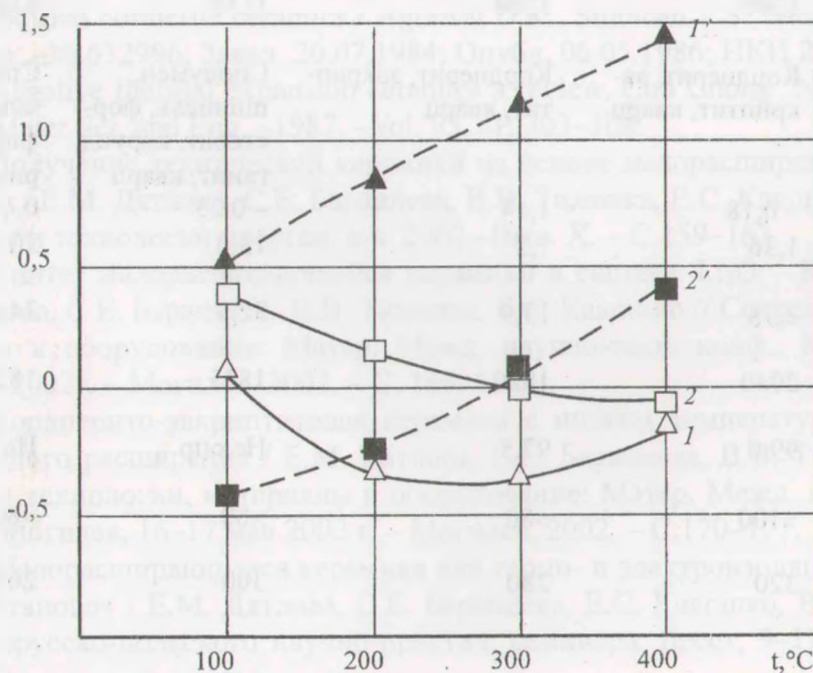


Рис. Температурная зависимость ТКЛР опытных образцов керамики, полученных различными технологическими приемами: Δ — состав 1; \blacktriangle — 1'; \square — 2; \blacksquare — 2'; ————— прямой синтез из сырьевых материалов; ————— синтез с предварительным спеканием кристаллических составляющих

В результате проведенных исследований по синтезу керамики различными технологическими методами и определения комплекса основных термических и физико-механических свойств во взаимосвязи с фазовым составом (таблица) доказана целесообразность получения технической керамики с малым или близким к нулю тепловым расширением в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} (\text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ прямым синтезом из непосредственно сырьевых материалов и технических оксидов.

Установлено, что метод прямого синтеза обеспечивает более высокую реакционную способность компонентов при спекании и, соответственно, рациональное сочетание кристаллических фаз керамики (кордиерита и эвкрипитита в керамике первого типа; сподумена, шпинели и ганита в керамике второго типа), обеспечивающих отрицательные или близкие к нулю значения ТКЛР. При этом наблюдаются более низкие значения водопоглощения образцов при более высоких показателях механической прочности.

Таким образом, изучены технологические особенности получения керамики с малым тепловым расширением на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Установлена взаимосвязь между фазовым составом, структурой, термическими, физико-механическими свойствами и методами ее синтеза.

Таблица

Основные характеристики и свойства керамики оптимальных составов

Основные характеристики и свойства	Технологический прием синтеза			
	Прямой с использованием сырья (состав 1)	С предварительным синтезом кордиерита и эвкрипитита (состав 1')	Прямой с использованием оксида цинка (состав 2)	С предварительным синтезом ганита (состав 2')
Температура спекания, °С	1200	1200	1150	1200
Фазовый состав	Кордиерит, эвкрипитит, кварц	Кордиерит, эвкрипитит, кварц	Сподумен, шпинель, форстерит, корунд, ганит, кварц	Сподумен, шпинель, сапфирин, форстерит, корунд
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$	-0,18	1,44	-0,25	0,4
Водопоглощение, %	1,36	7,2	15,0	20,7
Пористость открытая, %	2,78	13,9	32,3	34,6
Плотность кажущаяся, кг/м^3	2040	1820	1835	1820
Кислотостойкость, %	99,0	97,5	Не опр.	Не опр.
Термостойкость, цикл	>100	>80	>80	>80
Механическая прочность при сжатии, МПа	320	280	300	265

Выявлена специфика фазообразования в синтезируемых керамических материалах в широком температурном интервале в зависимости от технологических приемов их получения, вида компонентов, вступающих в реакции при спекании.

Прямой синтез керамики способствует снижению энергетических затрат за счет исключения высокотемпературной стадии предварительного синтеза кристаллических составляющих без ущерба для термомеханических и других характеристик материала, в частности наиболее важного показателя – температурного коэффициента линейного расширения, особенно при эксплуатации керамики в условиях резких термических нагрузок в различных областях высокотемпературной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термостойкость материалов и конструкционных элементов / Под ред. Г.С. Писаренко. – Киев: Наукова думка, 1965. – 336 с.
2. Ota Toshitaka, Yamai Iwao. Thermal expansion behavior of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -type compounds // J. Amer. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, № 1. – P. 2–6.
3. Заявка № 61–281066 Японии, МКИ С04 В 35/46. Керамика с низким термическим расширением / Кониси Кадзуаки К.К. – Т 60–121904; Заявлено 05.06.1985; Оpubл. 11.12.1986.
4. Low – thermal – expansion polycrystalline zirconium phosphate ceramic / Solid solution and microcracking – related properties. Ceram. Soc. – 1987. – Vol. 70. – P. 585–590.
5. Пат. 4703023 США, МКИ С04 В 35/48. Process for the production of low – thermal expansive $(\text{ZrO}_2)_2 \text{P}_2\text{O}_7$ ceramic / Yamai Iwao (Япония); Nihon Ceramics Co., LTD. № 843077; Заявл. 24.03.1986; Оpubл. 27.10.1987; НКИ 501/102. – 3 с.
6. Germanium – modified cordierite ceramics with low thermal expansion. D.K. Agrawal, V.S. Stubican, Y/Mehrotra // J. Amerm. Soc. – 1986. – Vol. 69, № 12. – P. 847–851.
7. Пат. 4587067 США, МКИ В 32 В 9/04. Method of manufacturing low thermal expansion modified cordierite ceramics / Agrawal D.K., Stubican V.S., Mehrotra; Jhe Percin – Elmer Corp. – № 632996; Заявл. 20.07.1984; Оpubл. 06.05.1986; НКИ 264/63. – 3 с.
8. Negative thermal expansion ceramics a review. Chu Chong N, Saka Nannaji, Sun Nam P. // Mater Sci. and Eng. – 1987. – Vol. 95. – P. 303–308.
9. Получение технической керамики на основе малорасширяющихся кристаллических фаз / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, В.В. Тижовка, Е.С. Какошко // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. 2002. – Вып. X. – С. 159–163.
10. Синтез малорасширяющейся керамики в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, В.В. Тижовка, Е.С. Какошко // Современные технологии, материалы и оборудование: Матер. Межд. научно-техн. конф., МГТУ, г. Могилев, 16–17 мая 2002г. – Могилев, 2002. – С. 168–169.
11. Кордиерито-эвкриптитовая керамика с низким температурным коэффициентом линейного расширения / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, В.В. Тижовка и др. // Современные технологии, материалы и оборудование: Матер. Межд. научно-техн. конф., МГТУ, г. Могилев, 16–17 мая 2002 г. – Могилев, 2002. – С. 170–171.
12. Малорасширяющаяся керамика для термо- и электроизоляции высокотемпературных установок / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, Е.С. Какошко, В.В. Тижовка // Тез. докл. Белорусско-польского научно-практич. семинара, Брест, 9–11 октября 2002 г. – С. 199–201.