

Synthesis and investigation of ferroelectric ceramic materials in the system BaO–TiO₂, PbO–TiO₂ and Bi₂O₃–TiO₂ were held. Factors influencing the processes of formation of the phase composition and structure of ferroelectric materials in the synthesis of SHS have been installed. There were studied the basic physical properties of the obtained materials.

УДК 666.3-13

О. В. КИЧКАЙЛО, И. А. ЛЕВИЦКИЙ

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ**

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,
Беларусь, keramika@bstu.unibel.by*

Изучены особенности процессов фазообразования керамических материалов на основе системы Li₂O–Al₂O₃–SiO₂. Установлена зависимость физико-химических свойств от химического и фазового состава синтезированной керамики. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности и целесообразности использования материалов на основе указанной системы для получения термостойких изделий хозяйственно-бытового назначения.

Производство термостойкой керамики хозяйственно-бытового назначения в Республике Беларусь остается перспективным направлением в связи с наличием производственной базы и сохранением устойчивого спроса на качественные жаростойкие керамические изделия (кофеварки, жаровни для тушения, сковородки и т. п.), которые в настоящее время импортируются небольшими партиями из Нидерландов, Бразилии и других стран. По сравнению с аналогичными видами продукции, изготавливаемыми из алюминия и чугуна, термостойкие керамические изделия являются более конкурентоспособными ввиду безвредности их составов, а также экологической чистоты производства. В Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья производство подобных термостойких керамических изделий хозяйственного назначения отсутствует.

Известны составы керамических масс на основе литийалюмосиликатной системы для получения технической керамики, изготавливаемые методом полусухого и пластического прессования [1, 2]. В связи с широким ассортиментом изделий бытового назначения и сложностью их конфигурации промышленное производство возможно с использованием метода литья в гипсовые формы. Это потребовало разработать составы литьевых шликеров и технологии получения указанных изделий.

Исследования по синтезу составов масс, применяемых для изготовления изделий методом шликерного литья, проводились на основе широкой области

составов литийалюмосиликатной системы вдоль линии составов эвкриптита, сподумена и петалита. Изученная область составов включала, %*: 2,5–12,5 Li_2O ; 12,5–47,5 Al_2O_3 ; 50–80 SiO_2 .

В качестве исходных компонентов использовались просяновский каолин КС-1 (ТУ У 21-533–2001), огнеупорная глина «Керамик-Веско» (ТУ У 14.2-00282049-003–2007), кварцевый песок марки ВС-050–1 (ГОСТ 22551–77), технический глинозем Г-0 (ГОСТ 30559–98), карбонат лития марки ЛУ-1 (ТУ 6-09-37228–89).

Изготовление изделий осуществлялось по шликерной технологии методом совместного мокрого помола всех составляющих до остатка на сите № 0063 в количестве 1–2 %. Влажность шликера составляла 42–45%, его текучесть после выстаивания в течение 30 с – 7,4–8,6 с, а после выстаивания в течение 30 мин – 12,4–14 с. Коэффициент загустеваемости для оптимальных составов масс находился в интервале 1,62–1,67. Для обеспечения требуемых литьевых характеристик в состав шликера вводился комплексный электролит в количестве 0,53–0,56% сверх 100%. Литье изделий производилось в гипсовые формы сливным способом. Высушенные образцы подвергались обжигу в электрической печи при температурах 1100–1200 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч.

Синтезированные керамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами: водопоглощение – 2,1–31,0%, открытая пористость – 3,4–41,9%, кажущаяся плотность – 1350–1900 кг/м³, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – от минус $7,2 \cdot 10^{-7}$ до плюс $71,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термостойкость (количество термоциклов (350–20) °С, выдержанных образцом до появления видимых невооруженным глазом трещин) – более 100 теплосмен.

Установлено, что спекание исследуемой керамики происходит в отсутствие значительных количеств расплава, при этом решающую роль играет карбонат лития и используемая высокодисперсная глина, в которой сосредоточено основное количество примесей, способствующих образованию уже на ранних стадиях обжига некоторого количества жидкости за счет эвтектических расплавов. С увеличением количества вводимого оксида лития водопоглощение и пористость образцов падает и при содержании 12,5 % Li_2O достигает минимальных значений. При повышении температуры до 1200 °С активизируются диффузионные процессы переноса вещества, увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость, повышается проникающая способность в поры спекаемого материала жидкой фазы, что обеспечивает уплотнение материала, снижение пористости и водопоглощения обжигаемой керамики.

Термическую стойкость керамических материалов определяет в значительной степени величина их термического коэффициента линейного расширения. Экспериментально установлено, что ТКЛР определяется фазовым

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

составом синтезированной керамики, содержанием и соотношением кристаллической, стекловидной и аморфизированной фаз. В изученной области составов наименьшими значениями ТКЛР, равными от $3,9 \cdot 10^{-7}$ до $13,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и от минус $7,2 \cdot 10^{-7}$ до $12,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для температур обжига 1100 и 1200 °С соответственно, обладают материалы, содержащие 7,5–10,0 Li_2O ; 25–37,5 Al_2O_3 ; 55,0–65,0 SiO_2 .

Механическая прочность при сжатии материалов, полученных на основе масс исследуемой системы и обожженных при температуре 1100 °С, находилась в пределах 26,9–53,7 МПа. Максимальные значения прочности при сжатии характерны для образцов с минимальными значениями водопоглощения и пористости при максимальной плотности. С увеличением температуры термообработки до 1200 °С наблюдалось закономерное повышение механической прочности материалов при сжатии от 37,3 до 73,7 МПа, что обусловлено интенсификацией процессов образования кристаллических фаз, обеспечивающих высокие физико-химические свойства, а также увеличением количества образующегося при термообработке расплава, который способствовал заполнению пор, цементированию керамической матрицы образцов и формированию более плотной структуры синтезированной керамики.

В результате изучения фазового состава термостойкой керамики, иллюстрируемого рисунком, установлено, что он представлен твердыми растворами β -сподуменового и β -эвкрипитового типов, о наличии которых можно судить по смещению межплоскостных расстояний от эталонных, а также муллитом и метасиликатом лития. Оксид кремния присутствует в формах α -кварца и β -кристобалита, глинозем сохраняет исходную структуру α -корунда.

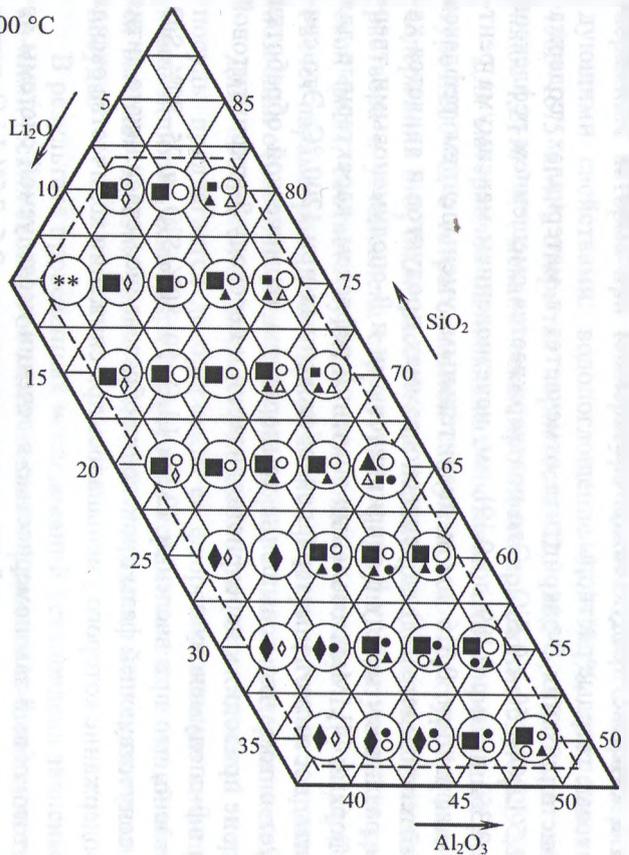
Анализ представленных данных показывает, что при повышении температуры обжига образцов с 1100 до 1200 °С качественный состав керамики не претерпевает значительных изменений, однако меняется количественное содержание кристаллических фаз, что подтверждается изменением интенсивности соответствующих дифракционных максимумов на рентгенограммах.

Установлено, что содержание оксида лития является определяющим фактором в фазообразовании исследованных керамических материалов, влияющим на образование литийсодержащих кристаллических фаз с низкими значениями ТКЛР, что обеспечит высокую термостойкость изделий.

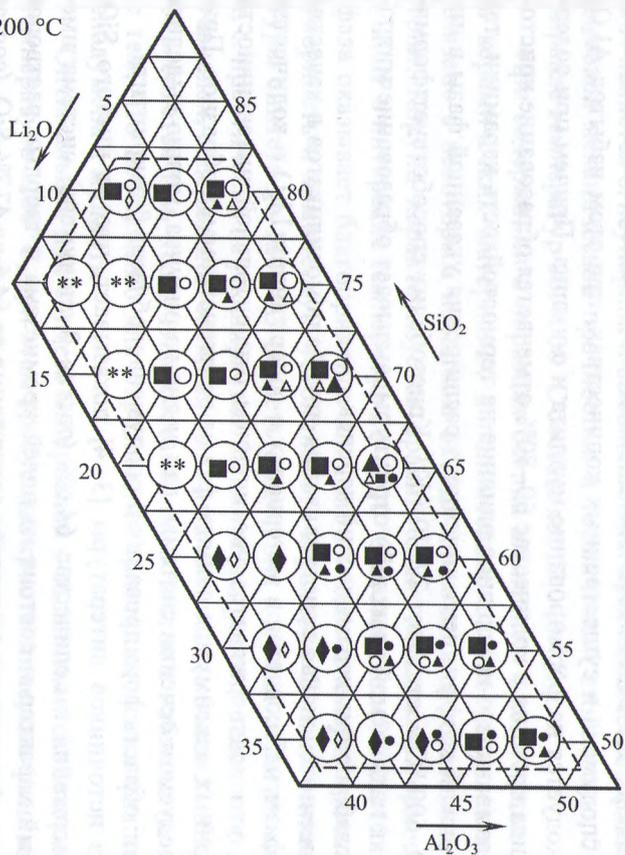
Так, образование β -сподумена наблюдается уже при содержании 2,5% Li_2O , о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах интенсивных дифракционных максимумов, характеризующихся межплоскостными расстояниями 0,455, 0,348, 0,188 и 0,164 нм.

При снижении содержания оксида кремния от 80 до 50% наблюдается уменьшение дифракционных максимумов, характерных для α -кварца, при этом интенсивность выделения β -сподумена остается приблизительно одинаковой. При повышении температуры термообработки образцов от 1100 до 1200 °С происходит более активная кристаллизация указанной литийалюмосиликатной фазы.

$T_{\text{обж}} 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{обж}} 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$



■ В-сподумен; ♦ β-эвкрипит; ○ α-кварц; ▲ муллит; ◇ метасиликат лития; ● корунд; △ кристаболит.

Фазовый состав синтезированных керамических материалов (** – пережог; большой значок – основная фаза; малый – сопутствующая)

Установлено, что содержания оксида лития 2,5% недостаточно для образования β -сподумена в существенных количествах, при этом избыток Al_2O_3 и SiO_2 расходуется на формирование муллита и α -кварца. Причем при содержании оксида кремния в количестве 60–80% отмечается образование кристобалита, оказывающего негативное влияние на термостойкость керамики, так как термический коэффициент линейного расширения указанной фазы в интервале 20–600 °С составляет $271 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Кристобалит способствует формированию так называемой «рыхлой» структуры, вызывает образование микротрещин, ослабляющих керамический черепок.

Наиболее интенсивная кристаллизация литийалюмосиликатов в качестве основной фазы наблюдается в материалах с содержанием Li_2O в количестве 7,5–12,5%, что подтверждается увеличением относительной интенсивности дифракционных максимумов данных фаз на рентгенограммах образцов. Причем в исследуемом сечении системы, как видно из рисунка, можно выделить две области: область формирования β -сподумена и область β -эвкрипитита.

Анализ источников литературы [3, 4] показывает, что от чистого SiO_2 до его содержания в количестве 64,6% (состав β -сподумена) система имеет бинарный характер и состоит из полей кремнезема и твердых растворов β -сподуменного типа, а в интервале содержания от 64,6 до 47,7% SiO_2 (состав эвкрипитита) делится на поля твердых растворов сподумена и эвкрипитита. При более низком содержании кремнезема система полностью теряет бинарный характер и в качестве продуктов кристаллизации наблюдается γ -глинозем и эвкрипититовые твердые растворы.

Так, кристаллизация β -эвкрипитита отмечается в материалах, содержащих 7,5–12,5 Li_2O и 50–60 SiO_2 . Это подтверждается смещением рефлексов с 0,349 до 0,352 нм и с 0,189 до 0,191 нм, исчезновением максимума рентгеновской дифракции 0,316 нм и значительным уменьшением рефлекса 0,389 нм (интенсивность 2%) на рентгенограммах продуктов и является характерным различием между β -эвкрипититовыми и β -сподуменными твердыми растворами [4]. Максимальных значений рефлексы, характерные для β -эвкрипитита, достигают у материалов, обожженных при 1200 °С. Это свидетельствует о том, что повышение температуры термической обработки материалов не приводит к перекристаллизации и переходу β -эвкрипититовой структуры в β -сподуменную.

Установлено, что при введении 12,5% Li_2O , 50–80% SiO_2 и 75–80% SiO_2 в качестве сопутствующей фазы происходит образование метасиликата лития (Li_2SiO_3), содержание которого уменьшалось при снижении количества оксида кремния.

Кроме того, общей закономерностью в сечении исследуемой системы является образование муллита в образцах при содержании 2,5–7,5% Li_2O , интенсивность дифракционных максимумов которого повышается при увеличении температуры обжига до 1200 °С. Данные составы проектируются в поле кристаллизации муллита трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [3]. Мул-

лит является огнеупорной и высокоплотной кристаллической фазой, обладает высокой механической прочностью и термической стойкостью, ТКЛР в интервале температур 20–1000 °С составляет $53,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

При содержании в образцах оксида алюминия в количестве 32,5–47,5% в керамических материалах дополнительно диагностируется корунд, что связано с некоторым избытком оксида алюминия относительно стехиометрии. Корунд характеризуется сравнительно невысокой термостойкостью (ТКЛР в интервале температур 20–1000 °С составляет $(80–85) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), но эта фаза оказывает благоприятное влияние на механическую прочность, огнеупорность и химическую устойчивость керамики. С увеличением температуры синтеза до 1200 °С область выделения корунда остается постоянной, т. е. практически не расширяется. Наличие непрореагировавшего Al_2O_3 в материалах, содержащих оксид алюминия в количестве более 32,5%, очевидно, объясняется тем, что в этих составах он остается в избытке по сравнению с тем, что необходимо для образования кристаллических фаз эвкриптита, сподумена и муллита.

Оптимальной для синтеза материалов с заданными свойствами является температура 1200 °С, при этом требуемые кристаллические фазы выделяются в максимальном количестве, а образцы обладают высокими физико-химическими свойствами.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные составы керамики, которые при температуре обжига 1200 °С характеризуются следующими свойствами: водопоглощение 14,1–19,1%, кажущаяся плотность 1586–1675 кг/м³, открытая пористость 22,9–30,3%, ТКЛР (от минус 0,4 до плюс $4,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, механическая прочность при сжатии 52,4–60,9 МПа.

Для материалов оптимальных составов, синтезированных при температуре 1200 °С, с тетрагональной сподуменовской структурой в зависимости от содержания SiO_2 были рассчитаны параметры элементарной ячейки твердого раствора и установлена структурная формула образующейся кристаллической фазы, соответствующая следующему составу: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,8–5,4)\text{SiO}_2$. Расчет параметров элементарной ячейки β -эвкриптитовых твердых растворов позволил отнести их к твердым растворам с низким содержанием SiO_2 .

Для обеспечения водонепроницаемости термостойкой керамической посуды предлагается декорировать ее фторопластовыми антипригарными композициями. Благодаря пористости керамических изделий обеспечивается высокая адгезия таких покрытий поверхностью керамического черепка посуды.

В результате проведенных исследований установлена зависимость физико-химических свойств от химического и фазового состава синтезированной керамики на основе указанной системы. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности и целесообразности использования данных материалов для получения термостойких изделий хозяйственно-бытового назначения.

Литература

1. Масленникова, Г. Н. Керамические материалы / Г. Н. Масленникова, Р. А. Мамаладзе, С. О. Мидзуба. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
2. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
3. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин. – Л.: Наука, 1972. – 448 с.
4. Торопов, Н. А. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский. – Л.: Изд-во АН СССР, 1963. – 261 с.

PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF MATERIALS ON THE BASIS OF LITHIUM ALUMINUM SILICATE

Features of phase formation processes of ceramic materials on the basis of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system were investigated. The dependence of the physicochemical properties of the synthesized ceramics in respect to chemical and phase composition were found. The results show the viability and feasibility of the use of materials on the basis of this system for production of heat-resistant products for household use.

УДК 621,793,16:546,26-162

В. Е. ОБУХОВ, Е. А. ТЯВЛОВСКАЯ

CVD МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ DLC ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*Научный инженерный центр «Плазмотек»
Физико-технического института НАН Беларуси,
Беларусь, obukhov@tut.by*

Рассмотрен CVD метод формирования DLC пленок и покрытий различного назначения, приведены примеры его практического использования для технических целей.

Алмазоподобные углеродные (DLC) пленки и покрытия широко применяются в различных областях техники в качестве просветляющих, защитных, износостойких, декоративных, резистентных и др. покрытий. Они наносятся в основном дуговым и импульсно-дуговым методами. Иногда для этих целей используется плазменное вакуумное осаждение пленок из газовой фазы паров углеводородов (CVD метод).

Свойства DLC пленок, получаемых этим методом, в значительной степени зависят от режимов их нанесения: давления паров в разрядной камере, ускоряющего потенциала на подложке, а также материала, в парах которого зажигается плазма тлеющего разряда, и толщин наносимых пленок. Чаще всего для этих целей используются органические углеродосодержащие материалы, состоящие в основном из углерода и водорода (бензол, толуол, ацетилен, гексан, гептан и др.). Однако в зависимости от назначения получаемых пленок и покрытий для зажигания плазмы могут использоваться материалы, имеющие в своем составе