

УДК 666.3-13

Студ. Е.М. Никадон

Науч. рук. ассист., к.т.н. А. Н. Шиманская
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК TiO_2 , CrO_3 , CeO_2 НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ

Керамические изделия, изготовленные на основе системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, характеризуются низкими показателями термического расширения в широком температурном интервале и могут выдерживать без разрушения резкие изменения температуры, поэтому они используются для изготовления деталей дугогасительных камер, корпусов реостатов, защитных чехлов для термодар и деталей термостатов, а также посуды, форм для выпечки и другой электроаппаратуры; для футеровки индукционных и других печей. Кроме того, благодаря химической стойкости литиевая керамика применяется для получения изделий, предназначенных для эксплуатации в атомных реакторах и реактивных двигателях, а также втулок для сопел и лопастей турбин [1]. Однако основным недостатком алюмосиликатов лития является анизотропия температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), приводящая к возникновению напряжений 2-ого рода в материале и его термическому разрушению. В связи с этим перспективным является изучение возможности получения литиевой керамики со стабильными значениями ТКЛР за счет использования различных минерализаторов. Следует отметить, что рядом исследователей для улучшения физико-химических свойств литийалюмосиликатных материалов установлена возможность использования следующих добавок: Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , FeO , GeO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , GeO , $BaCO_3$, апатитовый концентрат [2–4].

Целью настоящего исследования является изучение влияния добавок TiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 на физико-химические свойства, особенности формирования структуры и фазового состава термостойких материалов в системе $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. В качестве сырьевых материалов использовалась огнеупорная глина, каолин, карбонат лития и песок кварцевый. Пределы содержания компонентов подбирались таким образом, чтобы соотношение оксидов Li_2O , Al_2O_3 и SiO_2 соответствовало области кристаллизации сподумена. Оксиды титана (IV), хрома (III) и церия (IV) вводились в количестве 1,5 и 3,0 мас.% сверх 100 %.

Образцы термостойкой керамики изготавливались по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы, формовались методом полусухого прессования в виде плиток

(50×50×5) мм на лабораторном прессе GTGabTecSRL (Италия) при давлении 8–12 МПа. Сушка полуфабриката проводилась в сушильном шкафу при температуре 100±5 °С. Обжиг образцов производился в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при (1175–1250)±10 °С с выдержкой при максимальной температуре – 1 ч. Скорость подъема температуры составляла 250 °С/ч.

Экспериментальное исследование включало определение кажущейся плотности и водопоглощения методом насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–2014), ТКЛР (ГОСТ 27180–2001), механической прочности при изгибе (ГОСТ 8462–85). Термостойкость определялась последовательным нагреванием и охлаждением испытываемых изделий согласно ТУ РБ 02071837-002-96. Микроструктура образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Для определения вида и состава кристаллических фаз использовался дифрактомер ДРОН-2.

Как показали проведенные исследования, цвет синтезированных изделий зависит как от количества вводимой добавки, так и от температуры обжига. Так, составы с добавкой 1,5 и 3,0 мас.% TiO₂ характеризуются светло-желтым и насыщенный желтым оттенком соответственно; CeO₂ придает изделиям ярко-оранжевый цвет, а Cr₂O₃ – темно-зеленый, причем интенсивность окраски увеличивается с повышением температуры термообработки.

Установлено, что применение указанных добавок позволило снизить водопоглощение образцов термостойкой керамики до 15,95–22,70 %, повысить кажущуюся плотность до 1510–1698 кг/м³ и механическую прочность при изгибе до 98,23–208,52 МПа (рисунок 1). Оптимальными значениями температурного коэффициента линейного расширения, стабильными в температурном интервале обжига – 1175–1250 °С, обладают образцы с добавками диоксида титана – 1,5 и 3,0 мас.%. Синтезированные образцы литийалюмосиликатной керамики выдержали 50 термоциклов (15–800) °С без появления дефектов.

С помощью рентгенофазового анализа установлено наличие таких кристаллических фаз, как β-сподумен (LiAlSi₃O₈), алюмосиликат лития (Li₂Al₂Si₃O₁₀), β-кварц (β-SiO₂), а также кристаллов Cr₂O₃, TiO₂ и CeO в зависимости от используемой добавки. Причем количество β-сподумена возрастает с повышением температуры за счет перекристаллизации алюмосиликата лития Li₂Al₂Si₃O₁₀. Следует отметить, что добавка диоксида титана, в отличие от оксида хрома (III) и диоксида церия, способствует полной перекристаллизации Li₂Al₂Si₃O₁₀ с образованием β-сподумена при 1225–1250 °С. Микроструктура материала имеет вид

спекшегося стеклокристаллического массива без четко выраженных границ зерен и характеризуется присутствием значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 10 до 50 мкм (рисунок 2). Установлено, что при введении добавок диоксидов церия и титана, а также оксида хрома (III) наблюдается уменьшение размера пор в синтезированных материалах.

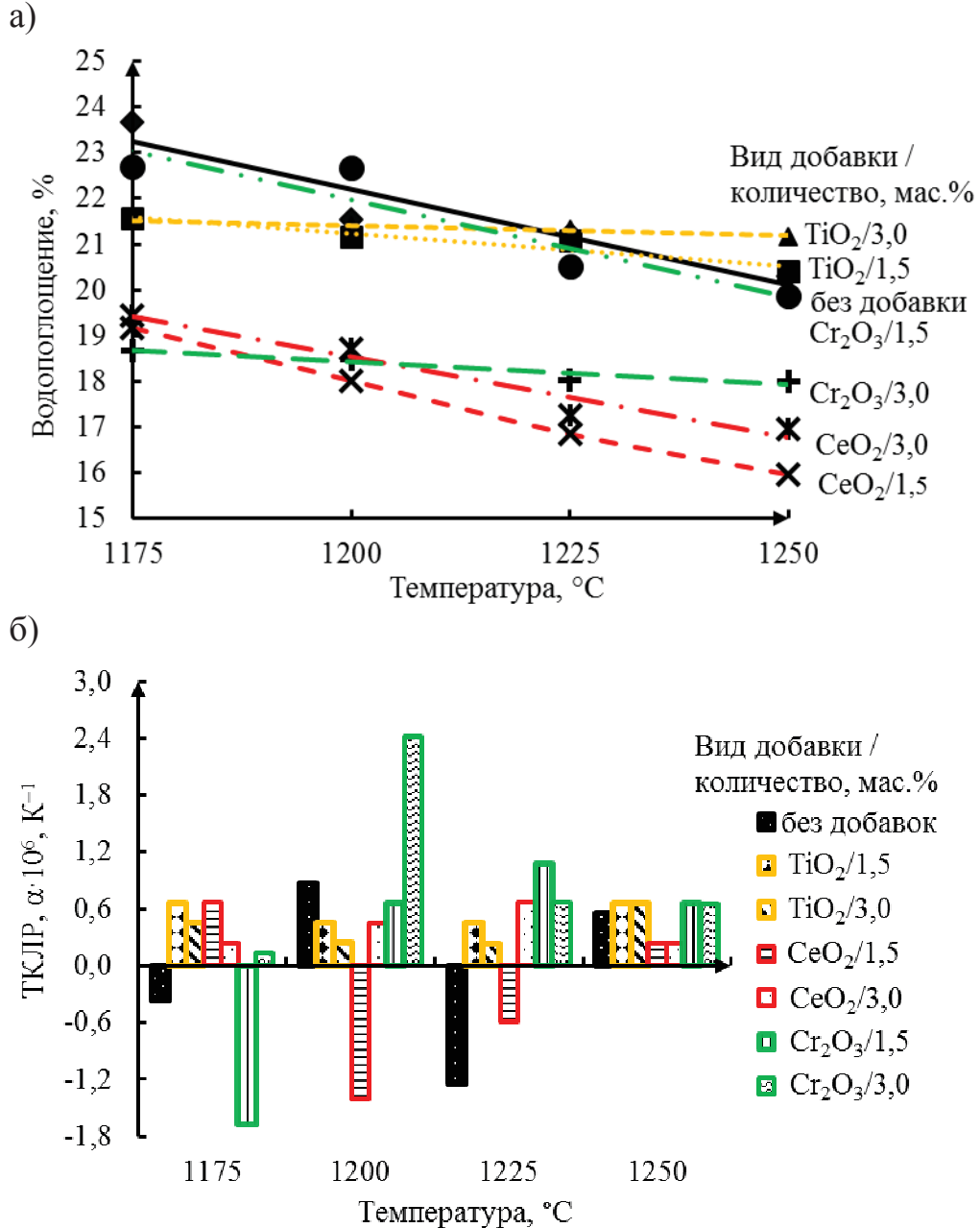


Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения (а) и ТКЛР (б) образцов термостойкой керамики от температуры обжига

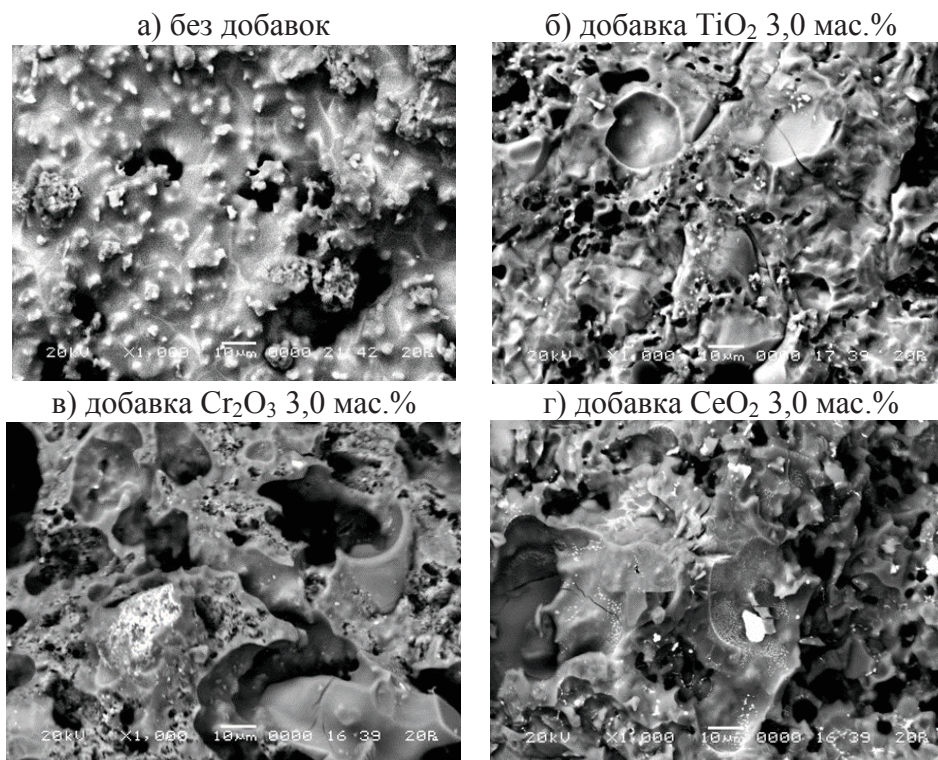


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения поверхности полученных образцов ($T_{\text{обж.}} - 1225^\circ\text{C}$)

Таким образом, в проведенных экспериментальных исследованиях показана эффективность применения добавки диоксида титана в количестве 3,0 мас. % сверх 100 % для получения термостойкого материала со стабильными значениями ТКЛР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н.М. Бобкова. – Минск: Выш. шк., 2007. – 301 с.
2. Ultra-low-expansion ceramic pot and manufacturing method thereof: application CN102515730B China: IPC C04B 35/16 (2006.01), C04B 35/622 (2006.01) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/CN102515730B/en>. – Дата доступа: 10.11.2018.
3. Low expansion ceramic and manufacturing process thereof: application CN88100211A China: IPC C04B 35/16 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/CN88100211A/en>. – Дата доступа: 10.11.2018.
4. Кичкайло, О.В. Интенсификация спекания термостойкой керамики на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О.В. Кичкайло, И.А. Левицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 10. – С. 3–13.