

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
О. В. Кичкайло, канд. техн. наук
А. И. Тригубович
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Целью исследований является установление особенностей формирования структуры и фазового состава литийалюмосиликатной керамики, модифицированной добавками, вводимыми с целью снижения водопоглощения, увеличения механической прочности и термостойкости при сохранении низких значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

В качестве исходного состава использовалась литийалюмосиликатная матрица, включающая следующие составляющие, %*: каолин просяновский 43,6; песок кварцевый 15,5; карбонат лития 15,0; глинозем 4,6; глина «Керамик-Веско» 16,3; апатитовый концентрат 5,0 [1].

В качестве добавок использовались следующие компоненты: рубленое кремнеземное стекловолокно марки PS23, серпентин, триоксид хрома и электрокорунд белый. Электрокорунд и серпентин в состав масс вводились индивидуально в количестве 1,0, 5,0 и 10,0 %. Количество вводимого Cr_2O_3 составляло 0,5; 1,0 и 1,5 %. Кремнеземное стекловолокно добавлялось в количестве 0,5; 1,0; 1,5 и 3,0 %.

Приготовление керамических масс производилось путем мокрого помола составляющих компонентов в микрошаровой мельнице «Speedy» (Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,5–1 %. Введение кремнеземного волокна производилось в приготовленный шликер с помолом в течение 5 мин, что позволяло частично разрушить волокно и равномерно распределить его по объему шликера.

Получение пресс-порошков обеспечивалось путем высушивания шликера при температуре 100 ± 5 °С, последующим измельчением массы и рассевом на ситах. Гранулометрический состав пресс-порошка включал следующие фракции (мм) в %: менее 0,125–5; (0,25–0,125) – 37; (0,5–0,25) – 55; (0,5–1) – 3. Увлажнение пресс-порошка проводилось до $(4,5 \pm 0,5)$ %. После вылеживания в течение 5 суток изготавливались образцы в виде плиток методом прессования при удельном давлении 10 МПа с последующей сушкой при температуре 105 ± 5 °С.

* здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас. %

Обжиг образцов производился в лабораторной электропечи при температурах 1100–1250 °С с шагом 50 °С, выдержкой при конечной температуре 1 ч при общей продолжительности процесса 8 ч.

Результаты исследования физико-химических свойств образцов литийалюмосиликатной керамики представлены в публикациях [1,2].

Данными исследованиями установлено изменение фазового состава и структуры модифицированных образцов по сравнению с исходным составом.

Ранее определено [1], что в исследуемой системе показатели свойств определяются формированием следующих литийсодержащих фаз: β -эвкриптита и β -сподумена. Положительную роль в структуре играет также муллит, имеющий игольчатую форму кристаллов, обеспечивающий повышение характеристик исследуемого материала. Упрочняет структуру образцов и присутствие корунда и псевдоволластонита.

Еще одной кристаллической фазой, наличие которой установлено в исходном образце, является α -кварц. Его присутствие имеет отрицательную роль, т.к. повышает значения температурного коэффициента линейного расширения, снижает термостойкость и электротехнические свойства образцов.

Гистограммы, масштабно отражающие относительную интенсивность дифракционного максимума (100 %) образующихся кристаллических фаз при оптимальном количестве введенных добавок-модификаторов, представлены на рисунке 1.

Повышение температуры обжига до 1250 °С приводит к несущественному изменению фазового состава образцов.

Определенно, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой является рубленое кремнеземное волокно. Его введение в количестве 0,5 и 1,0 % практически не влияет на изменение фазового состава. Повышение содержания кремнеземного волокна до 1,5 и 3,0 % приводит к росту содержания литийсодержащей фазы β -сподумена. При этом остается практически неизменным количество β -эвкриптита. Почти в 3 раза снижается количество образующегося α -кварца. Количество муллита и псевдоволластонита сохраняется практически неизменным. Незначительно снижается содержание корунда.

Это изменение структуры находится в соответствии с полученными данными по показателям температурного коэффициента линейного расширения, механической прочности при изгибе, электрофизических свойств образцов.

Серпентин, количество которого в качестве добавки составляло 5 и 10 %, несколько снижал по сравнению с исходным образцом содержание β -сподумена и β -эвкриптита, при этом относительное количество

α -кварца оставалось на уровне исходного образца. Несколько уменьшалось относительное содержание муллита и корнуда. Не обнаружено присутствие псевдоволластонита. Оптимальное количество серпентина составило 10 %.

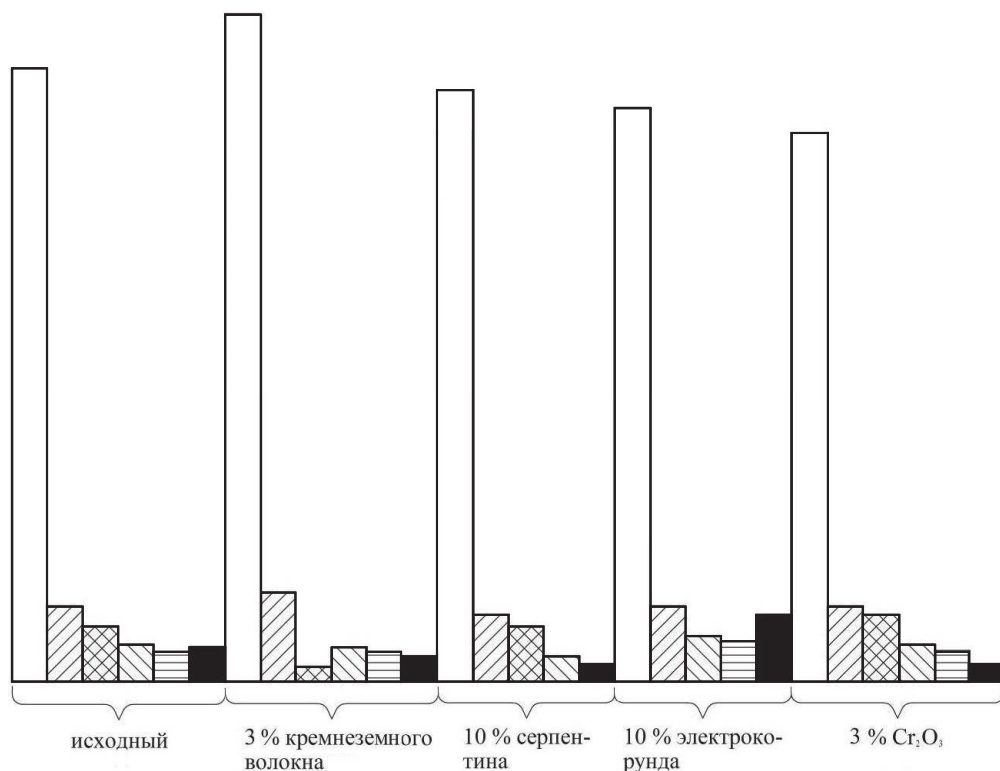


Рисунок 1 – Интенсивность дифракционных максимумов (100 %) образующихся кристаллических фаз в литийалюмосиликатной матрице, армированной добавками, обожженными при температуре 1200 °С:

- – β -сподумен (0,349 нм);
- ▨ – α -кварц (0,340 нм);
- ▤ – псевдоволластонит (0,320 нм);
- ▧ – β -эвкрипит (0,353 нм);
- ▩ – муллит (0,339 нм);
- – α -Al₂O₃ (0,285 нм)

Это же количество электрокорунда также несколько снижало содержание литийсодержащих фаз β -сподумена и β -эвкрипитита. На уровне исходного образца сохранилось относительное количество кварца и псевдоволластонита. Возросло в 1,5 раза содержание α -корунда, что вполне закономерно.

При введение Cr₂O₃ в количестве 3 % еще заметнее снизилось относительное количество β -сподумена. Содержание кристаллических фаз β -эвкрипитита, муллита, псевдоволластонита сохранилось на уровне исходного состава. Примерно вдвое сократилось относительное количество корунда.

Исследования фазового состава позволили установить, что введение модифицирующих добавок приводит к изменению преимущественно количественного содержания кристаллических фаз, среди которых преобладающее содержание принадлежит литийсодержащей фазе – β -сподумену. Количество β -эвкриптита менее существенно изменяется с введением добавок.

Структура образцов литийалюмосиликатной керамики изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV (Япония). Электронно-микроскопические снимки скола образцов представлены на рис. 2.

Структура образца исходного состава 21АК–5 (рис. 2.1), изготовленного методом полусухого прессования из порошков и обожженного при 1200 °С, характеризуется плотной кристаллической структурой с отсутствием четких элементов ограничения кристаллов, со значительным количеством стекловидной фазы, которая обусловила их оплавление. Наблюдается наличие извилистых пор. Преобладают поры щелевидные, ориентированные вдоль границ кристаллических образований. Размер их по длине составляет от 50 до 500 мкм, ширина находится в интервале 10–40 мкм.

Введение в исходный состав серпентина (рис. 2.2) приводит к уплотнению структуры керамического изделия с формированием кристаллических преимущественно мелких образований, близких по огранке к волокнистым, с размером по длине не превышающим 15 мкм, которые расположены достаточно равномерно по всей поверхности образца. Их количество возрастает по мере роста введенного серпентина. Наблюдается формирование закрытых округлых пор преимущественно овального сечения диаметром от 10 до 200 мкм, которые расположены бессистемно на исследуемом сколе образца.

Введение кремнеземного волокна (рис. 2.3) также приводит к заметному изменению структуры исходного материала. По мере увеличения его содержания также происходит уменьшение размеров кристаллов по сравнению с исходным составом. При этом структура керамики остается плотной, сцементированной, характерно оплавление граней кристаллов. В формирующейся стекловидной фазе присутствуют кристаллические образования, близкие по форме к волокнистой. Они имеют по-разному сориентированное расположение, преобладая на основной кристаллической составляющей, что позволяет судить об их эпитексиальном росте. Размеры их составляют по длине 10–30 мкм, ширине – 5–7 мкм. Поры в структуре образца имеют специфическое овальное и щелевидное сечение, чаще всего бессистемное расположение. Размер пор достигает 400 мкм по длине, по ширине – 200 мкм.

Преобладают поры размером 50–100 мкм по длине с их шириной 20–30 мкм. Они расположены преимущественно вдоль нечетко оформленных, корродированных граней кристаллов.

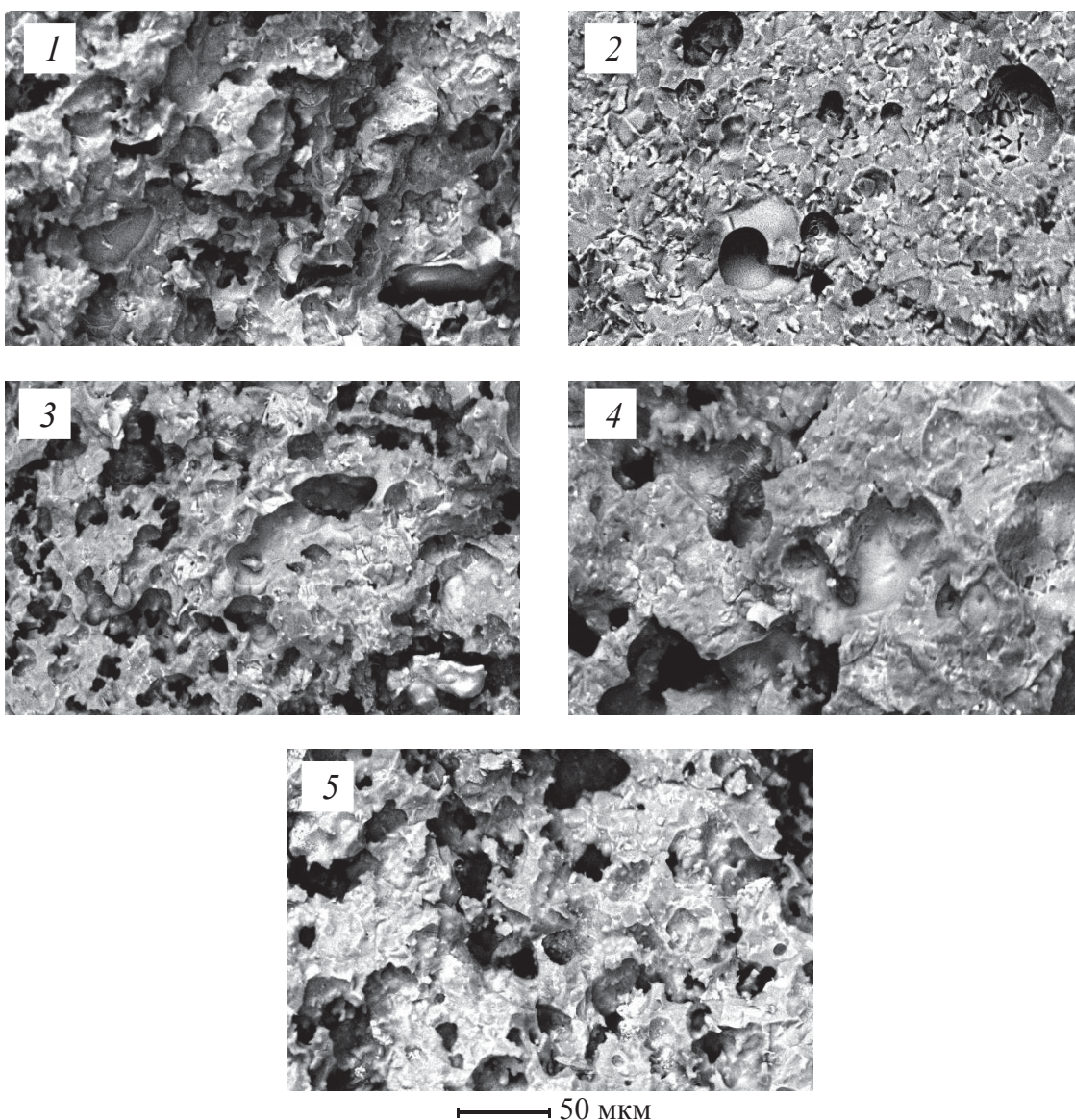


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки структуры исходной литийалюмосиликатной керамики (1) и модифицированной добавками, %: серпентина – 10,0 (2); рубленого кремнеземного волокна – 3,0 (3); электрокорунда – 10,0 (4); Cr₂O₃ – 3,0 (5)

Добавки электрокорунда (рис. 2.4) с повышением их содержания до 10 % также существенно изменяют структуру обожженных образцов. Она остается весьма плотной, значительно укрупняются образования в виде крупных кристаллических сростков, характеризующихся оплавленными гранями. На их фоне заметны мелкие кристаллы, которые

равномерно расположены на фоне крупнокристаллических образований. Их огранка близка к изометрической и шаровидной с размерами менее 10 мкм. Поры здесь крупных размеров с расширениями и пережимами, сечение их округлое. Размеры пор достигают длины 50–100 мкм, их ширина составляет 20–60 мкм.

В наименьшей степени изменяет структуру введение Cr_2O_3 (рис. 2.5). Она также сформирована оплавленными кристаллическими образованиями, не имеющими четких элементов ограничения, причем более плотная, по сравнению с исходной. На общем фоне спекшихся кристаллических сростков четко различаются мелкие, редко расположенные кристаллы. Они преимущественно округлые, изометрические, размер их составляет 5–12 мкм. Наблюдаются участки стекловидной фазы и наличие закрытых пор. Поры ориентированы бессистемно, их сечение щелевидное, нередко округлое, с расширениями и перегибами. Минимальный размер по длине составляет 5–15 мкм, иногда до 40 мкм. Ширина их колеблется в интервале 3–25 мкм.

Формирующиеся в процессе обжига кристаллические образования, установленные в составах керамических масс, содержащих добавкимо-модификаторы, позволяют заключить, что они выполняют роль армирующих компонентов в структуре литийалюмосиликатной керамики, обеспечивая повышение механической прочности и других физико-химических свойств изделий, а также их термическую стойкость.

Литература

1. 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.
2. Левицкий, И.А. Интенсификация спекания керамики системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / И.А. Левицкий, О.В. Кичкайло, А.И. Тригубович // Матер. докл. XXII Международной науч.-техн. конф. «Технология – 2020», Северодонецк, 26–27 апреля 2020 г. – Северодонецк: Восточно-Украинский национальный университет им. В. Даля, 2020. – С. 82–83