

УДК 666.3-183.2

О. В. Кичкайло, мл. науч. сотрудник (БГТУ); И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЛИТИЕВОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

Исследовано воздействие борсодержащих добавок на синтез и спекание литиевой термостойкой керамики. Полученные результаты показывают положительное влияние введения колеманита на свойства и структуру литиевой керамики, который интенсифицирует спекание и формирование высокоплотной структуры материала с малыми значениями ТКЛР и водопоглощения, что обуславливает возможность его применения для производства термостойкой керамики хозяйственного назначения.

The effects of boron-containing additive upon synthesis and sintering of the thermal-resistant ceramics were established. It was established that incorporation colemanite into lithium ceramic positively influence on the properties and structures of the materials: intensification of sintering and formation of structure materials with high density, low thermal expansion and water absorptions and makes it possible to produce domestic thermal-resistant ceramic.

Введение. Современной тенденцией мирового рынка является повышенный спрос на термостойкие керамические изделия бытового назначения для приготовления пищи на любых источниках нагрева, включая открытый огонь газовых плит. 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. Данная разработка является особенно актуальной в связи с увеличением 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. В Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья производство подобных термостойких керамических изделий хозяйственного назначения отсутствует.

На основании литературных данных по составам и свойствам керамических материалов, а также исходя из кристаллических фаз, образующихся в них, для получения термостойкой керамики хозяйственного назначения выбрана литийалюмосиликатная система.

Отличительной особенностью керамических материалов на основе алюмосиликатов лития является их высокая термостойкость, обусловленная малым термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) [1]. Процессы синтеза таких материалов протекают в твердой фазе, поэтому в керамическом материале неизбежно наличие межфазовых пор. Образцы из литиевой керамики имеют относительно высокую пористость и низкую механическую прочность.

В результате исследований, проведенных ранее [2], синтезирована сподуменовая керами-

ка для изготовления изделий методом шликерного литья. В качестве исходных компонентов использовались просяновский каолин КН-83 (ГОСТ 21286-82), огнеупорная глина «Керамик-Веско» (ГОСТ 9169-75), кварцевый песок марки ОВС-020-В (ГОСТ 7031-75), технический глинозем ГК-2 (ГОСТ 6912-87), карбонат лития (ТУ 60937228-83).

Материалы оптимальных составов характеризовались следующими физико-техническими свойствами: состав 16 при температуре обжига 1100°C – ТКЛР $11,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 26,1%; при 1200°C – ТКЛР $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 22,3%; состав 21 при температуре обжига 1100°C – ТКЛР $10,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 20,6%; при 1200°C – ТКЛР $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 14,1%.

Как видно из приведенных характеристик, разработанные термостойкие керамические материалы на основе сподумена имели высокое водопоглощение. Поэтому проблема активизации процесса спекания в данной системе остается весьма актуальной. Предполагается получение более плотных структур материала, что обусловит повышенные механические характеристики, увеличит термическую стойкость изделий, продлит срок их службы.

Один из путей снижения температуры обжига и повышения плотности керамики – введение в состав исходной шихты компонентов, образующих жидкую фазу в области температур обжига за счет плавления или взаимодействия с образованием эвтектического расплава. При этом процесс спекания керамического материала происходит с участием жидкой фазы, которая заполняет поры в образцах.

Повышение степени спекания сподуменовой керамики путем введения различных минерализаторов (фриттованные литийсодержащие стекла, апатит, фторид лития, оксиды

бария и цинка) описано в работах [3–8]. Данные этих исследований довольно часто противоречивы, особенно по влиянию химического состава образующегося расплава на процесс спекания и формирования кристаллических фаз, а также по температурной зависимости его вязкости. При снижении температуры синтеза термостойких керамических материалов отмечается тенденция к ухудшению термических и некоторых других свойств. Помимо этого, большинство использованных минерализаторов относится к токсичным соединениям различного класса опасности.

Основная часть. Анализ применяемых в производстве добавок позволил отдать предпочтение соединениям бора, поскольку бораты плавятся при низких температурах и являются сильными флюсами; уменьшают температурный коэффициент линейного расширения стеклофазы и, следовательно, повышают ее термостойкость; приводят к росту значений механической прочности и химической устойчивости материалов.

В связи с существующей необходимостью исключения из состава шихты вредных веществ при разработке масс для термостойкой посуды с высокими качественными характеристиками особенно важным является нетоксичность соединений бора. Однако относительно высокая стоимость как природных, так и синтетических борсодержащих компонентов ограничивает их количественное содержание при синтезе керамических материалов.

С целью увеличения плотности и интенсификации процессов спекания термостойкой керамики введение B_2O_3 в проводимых исследованиях осуществлялось датолитовым концентратом (ДК), колеманитом (КТ), боратом кальция (БК). Предварительно каждый из борсодержащих компонентов вводился в состав сырьевых композиций в количестве 5%*. Химический состав указанных компонентов представлен в табл. 1.

Приготовление опытных масс осуществлялось по шликерной технологии методом совместного мокрого помола всех составляющих до остатка на сите № 0063 К в количестве 1–2%. Влажность шликера после помола составляла 42–45%. Для обеспечения требуемых литьевых характеристик в состав шликера вводился комплексный электролит в количестве 0,53–0,56% сверх 100%, включающий кальцинированную соду, жидкое натриевое стекло и углещелочной реагент. Литье изделий производилось в гипсовые формы сливным способом. Сушка полуфабрикатов осуществлялась в естественных условиях до остаточной влажности не более

0,5%. Высушенные изделия подвергались обжигу в электрических печах периодического действия при температурах 1100 и 1200°C. Выдержка при конечной температуре составляла 1 ч для завершения физико-химических процессов, протекающих при спекании масс. Общая продолжительность обжига, включая охлаждение, – 10 ч.

Свойства образцов, полученных при использовании борсодержащих добавок, характеризующие степень спекания материала, приведены в табл. 2, а значения ТКЛР – на рис. 1.

Как видно из представленных данных, выбранные борсодержащие добавки оказывают неравноценное влияние на свойства термостойких керамических материалов.

Так, при введении 5% бората кальция или датолитового концентрата показатели спекаемости и значения ТКЛР образцов при 1100°C остаются на уровне исходных материалов. Повышение температуры обжига до 1200°C способствует незначительному снижению водопоглощения и открытой пористости на 1–3% по сравнению с исходными составами 16 и 21. Соответственно увеличивается и кажущаяся плотность. Значения ТКЛР при этом повышаются, что обусловлено изменением соотношения между структурными составляющими (кристаллическими и стекловидной фазами), что оказывает воздействие на свойства материалов.

Следует также отметить, что при использовании бората кальция в процессе приготовления керамических масс наблюдалось ухудшение реологических свойств шликера, заключающееся в коагуляции, что затрудняло его слив из мельницы после помола и последующую отливку полуфабриката изделий.

Для составов, содержащих добавку колеманита, снижение водопоглощения и пористости происходит более интенсивно: при 1100°C водопоглощение принимает значение 18,4–18,9%, а при 1200°C – 4,3–5,0%. Значения ТКЛР материалов при этом при температуре термообработки 1100°C несколько снижаются по отношению к исходным составам, но возрастают до $(9,4–9,9) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ при температуре обжига образцов 1200°C.

Исследование фазового состава образцов с помощью рентгенофазового анализа показало, что основными кристаллическими фазами синтезируемой керамики независимо от вида модифицирующей добавки являются β -сподумен и его твердые растворы с кварцем.

На основании полученных данных установлено, что в качестве борсодержащей добавки при синтезе разрабатываемых керамических термостойких материалов наиболее эффективным из опробованных борсодержащих компонентов является колеманит.

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

Таблица 1

Химический состав компонентов

Наименование компонента	Оксиды и их содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	ппп
Датолитовый концентрат	34,40	0,79	2,16	36,61	0,39	0,15	16,58	8,92
Колеманит	5,66	0,35	0,07	23,49	2,61	0,30	36,54	30,98
Борат кальция	–	–	–	36,54	–	–	44,74	18,72

Таблица 2

Свойства образцов в зависимости от вида борсодержащей добавки

Состав	Водопоглощение, %		Кажущаяся плотность, кг/м ³		Открытая пористость, %	
	1100°C	1200°C	1100°C	1200°C	1100°C	1200°C
Исходный состав 16	26,1	22,3	1,38 · 10 ³	1,49 · 10 ³	36,1	33,3
КТ16-5	18,4	5,0	1,64 · 10 ³	1,77 · 10 ³	31,4	8,9
БК16-5	22,0	19,1	1,50 · 10 ³	1,62 · 10 ³	33,2	31,0
ДК16-5	24,9	19,2	1,50 · 10 ³	1,64 · 10 ³	37,4	31,6
Исходный состав 21	20,6	14,1	1,45 · 10 ³	1,63 · 10 ³	29,9	22,9
КТ21-5	18,9	4,3	1,61 · 10 ³	1,85 · 10 ³	30,5	8,0
БК21-5	21,3	12,0	1,53 · 10 ³	1,78 · 10 ³	32,6	21,3
ДК21-5	22,3	12,9	1,55 · 10 ³	1,51 · 10 ³	34,5	19,5

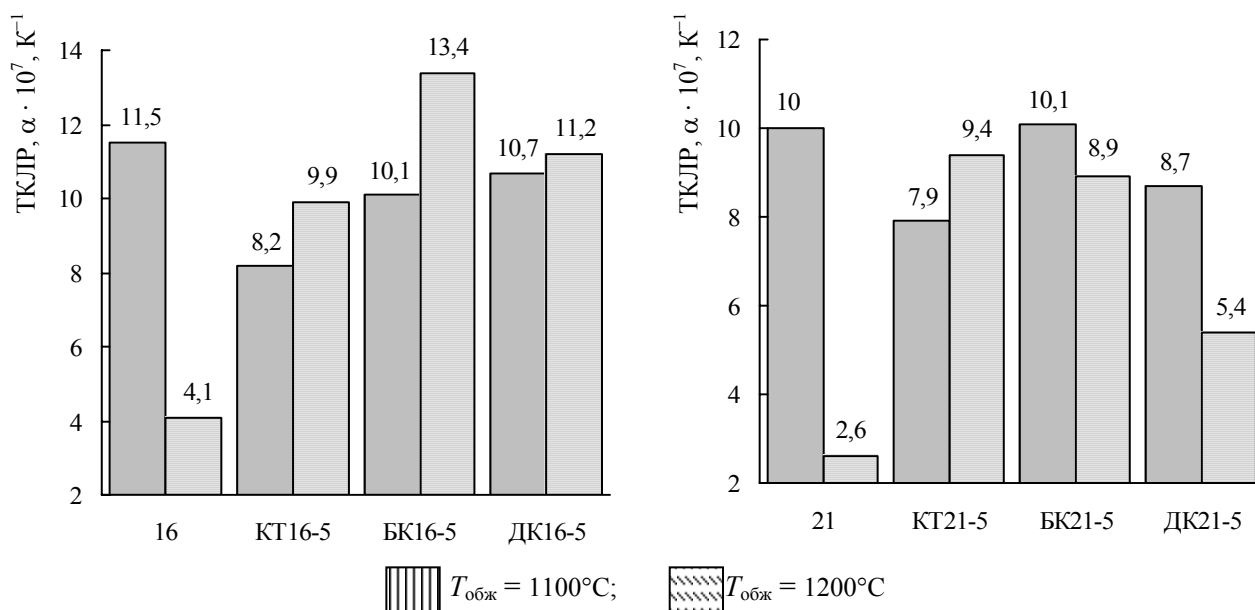


Рис. 1. КТЛР образцов в зависимости от вида борсодержащей добавки

В связи с этим для изучения влияния добавок колеманита на спекание, структуру и свойства литиевой керамики были изготовлены по описанной выше технологии образцы опытных масс с содержанием колеманита 1, 2, 3, 4, 5 и 7%.

При проведении экспериментов использовался колеманит, поставляемый фирмой «Eti Mine Works G. M.» (Турция).

Колеманит – это осадочная порода хемогенного происхождения белого, серого либо желтоватого цвета, состоящая в основном из минерала колеманита Ca₂B₆O₁₁·H₂O с примесями кальцита CaCO₃, характеризующаяся твердостью по шкале Мооса 4,0–4,5 и высокой плотностью 2420–2600 кг/м³.

Степень спекания опытных керамических образцов оценивалась по значениям водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости (табл. 3).

Как видно из представленных данных, при температуре обжига 1100°C по мере увеличения количества вводимой добавки колеманита в образцах обоих составов 16 и 21 происходит плавное снижение водопоглощения, пористости и повышение плотности.

Процессы уплотнения структуры в материалах активно начинают развиваться только при температуре 1200°C, когда происходит значительное увеличение количества расплава, уменьшается его вязкость, возникают

силы поверхностного натяжения и увеличивается проникающая способность в микрокапилляры. Одновременно активизируются диффузионные процессы в твердой фазе. Сочетание обоих процессов приводит к уплотнению материала, пористость которого заметно уменьшается, вследствие чего снижается водопоглощение образцов и повышается их кажущаяся плотность. Минимальные значения водопоглощения получены при введении 7% колеманита и составляют 0,7–1,7% в зависимости от модифицированного состава.

Как известно, термостойкость материала – это комплексная характеристика, зависящая от многих факторов. Анализ критериев термостойкости керамики показывает, что наиболее существенно на этот показатель влияют такие свойства, как ТКЛР, механическая прочность и модуль упругости, которые определяют основной критерий термического сопротивления. Определенную роль играют условия теплопередачи, размеры, форма изделий и другие факторы. Большое значение имеет характер структуры материала, от которой зависит скорость образования и распространения термических трещин [9].

Однако преобладающим фактором, определяющим стойкость керамики к термоудару, является термический коэффициент линейного расширения, и чем ниже его показатели, тем меньше вероятность возникновения термических напряжений при резких перепадах температур. ТКЛР керамики зависит от ее фазового состава, вида и количества цементирующей стекловидной фазы, в некоторой степени от текстуры и микроструктуры материала, кото-

рые, в свою очередь, определяются степенью и характером спекания [10].

Исследование взаимосвязи ТКЛР опытных образцов от количества вводимой добавки и температуры синтеза показало сложную зависимость от указанных факторов (рис. 2). Значения ТКЛР материалов находятся в пределах от $2,6 \cdot 10^{-7}$ до $12,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

При температуре обжига 1100°C и введении колеманита до 3% включительно ТКЛР образцов снижается по сравнению с исходными составами, синтезированными при этой же температуре. В этом случае часть стеклофазы кристаллизуется с образованием дополнительного количества β -сподумена.

С увеличением температуры спекания до 1200°C значения ТКЛР образцов возрастают пропорционально количеству введенного колеманита, этому способствует как снижение доли β -сподумена, так и обогащение стеклофазы катионами кальция.

Рис. 3 иллюстрирует результаты рентгенофазового анализа опытных образцов. Исследования фазового состава материалов показало, что образцы имеют качественно сходный состав, представленный β -сподуменом и его твердыми растворами с кварцем.

В наибольшем количестве в образцах присутствует сподуменная составляющая, наличие кварцсодержащей фазы незначительно. При повышении температуры обжига до 1200°C содержание сподуменной фазы заметно возрастает при одновременном уменьшении количества кристаллического кварца, что, несомненно, сказывается на термическом расширении образца, которое достигает минимального значения.

Таблица 3

Данные для оценки степени спекания образцов

Состав	Содержание колеманита, %	Водопоглощение, %		Кажущаяся плотность, кг/м ³		Открытая пористость, %	
		1100°C	1200°C	1100°C	1200°C	1100°C	1200°C
Состав 16	1	21,9	21,7	$1,46 \cdot 10^3$	$1,56 \cdot 10^3$	32,3	33,9
	2	19,0	16,3	$1,47 \cdot 10^3$	$1,57 \cdot 10^3$	27,9	25,6
	3	18,9	15,8	$1,50 \cdot 10^3$	$1,66 \cdot 10^3$	28,4	26,2
	4	18,7	12,2	$1,56 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$	29,2	20,4
	5	18,4	5,0	$1,64 \cdot 10^3$	$1,77 \cdot 10^3$	30,2	8,9
	7	18,0	1,7	$1,66 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^3$	29,9	3,1
Состав 21	1	20,1	13,9	$1,49 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^3$	30,1	22,8
	2	19,8	13,7	$1,50 \cdot 10^3$	$1,65 \cdot 10^3$	29,8	22,7
	3	19,3	12,9	$1,54 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^3$	29,7	22,3
	4	19,0	8,1	$1,56 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$	29,6	14,6
	5	18,9	4,3	$1,61 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^3$	30,5	8,0
	7	11,3	0,7	$1,71 \cdot 10^3$	$1,91 \cdot 10^3$	19,4	1,3

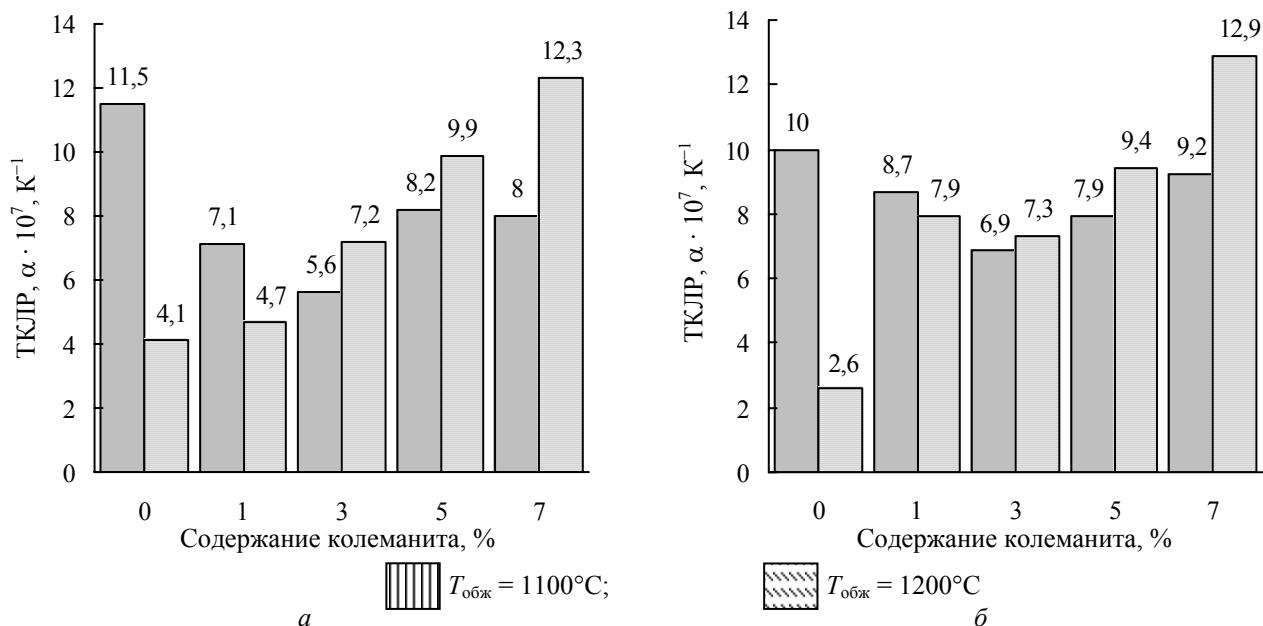


Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов от содержания колеманита: а – состав 16; б – состав 21

Интенсивность дифракционных максимумов β -сподумена в образцах, синтезированных при $1200^\circ C$, при введении колеманита несколько снижается по сравнению с образцом исходного состава, что можно объяснить некоторым уменьшением количества данной фазы.

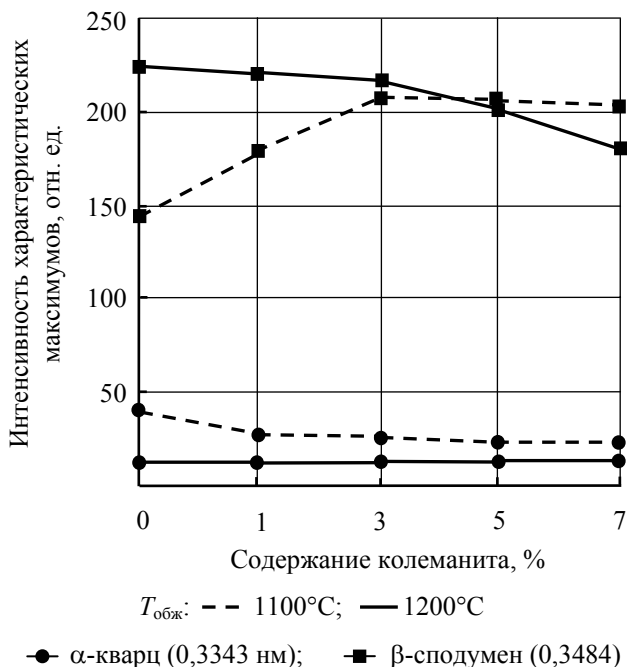


Рис. 3. Относительная интенсивность выделения кристаллических фаз образцов на основе состава 21

Различия в значениях физико-технических характеристик образцов при введении колеманита связаны с особенностями структуры этих материалов. Микроструктура образцов,

синтезированных при температуре $1200^\circ C$, изученная с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV, представлена на рис. 4.

Образец исходного состава 21 имеет однородное строение с развитыми проницаемыми сообщающимися порами, достигающими размера 10–12 мкм. Из рис. 4 видно, что при постепенном увеличении количества вводимого колеманита структура материала уплотняется, уменьшается количество и размер пор.

Так, микроструктура образцов керамики, полученной при введении колеманита в количестве 7%, характеризуется значительно большей плотностью, однородностью, незначительной межзерновой пористостью, наличием большого количества стекловидной фазы. Расплав заполняет межзерновые пустоты при интенсивном спекании керамического черепка и способствует тем самым повышению физико-механических свойств керамического материала.

В итоге вводимая добавка колеманита изменяет соотношение между кристаллической фазой, стеклофазой и порами в материале.

Заключение. Полученные результаты исследования показывают положительное влияние введения колеманита на свойства и структуру литиевой керамики, который интенсифицирует спекание и формирование высокоплотной структуры материала, обладающего малыми значениями ТКЛР и водопоглощения. Это обуславливает возможность использования разработанных материалов для производства термостойкой керамики хозяйственного назначения в Республике Беларусь.

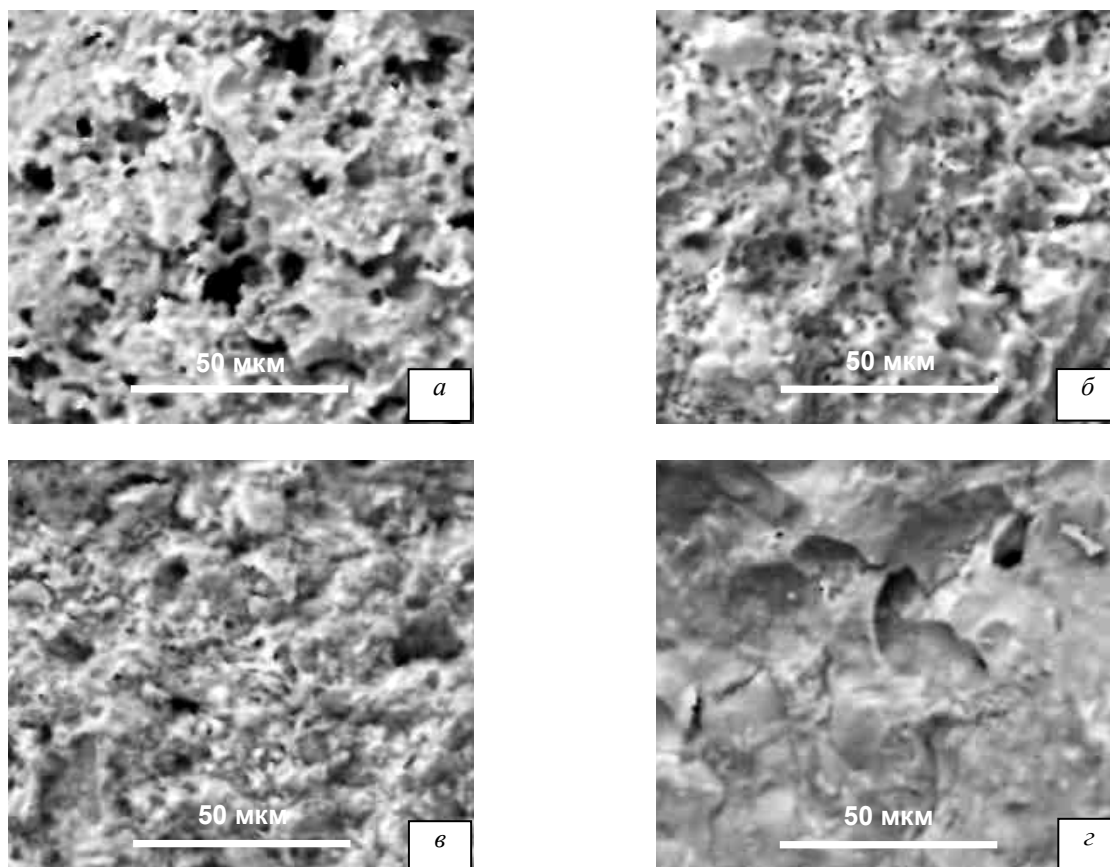


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки скола образцов ($T_{\text{обж}} = 1200^{\circ}\text{C}$) на основе состава 21 (увеличение 500):

a – исходный состав 21; *б* – состав 21, содержащий 3% колеманита;
в – состав 21, содержащий 5% колеманита; *г* – состав 21, содержащий 7% колеманита

Литература

1. Масленникова, Г. Н. Электрокерамика, стойкая к термоударам / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов. – М.: Энергия, 1977. – 192 с.
2. Керамическая масса: пат. 8387 Респ. Беларусь, МПК С 04 В 35/19 / И. А. Левицкий, О. В. Кичкайло. – № а 20040318; заявл. 08.04.2004; опубл. 30.12.2005.
3. Метод изготовления из β -сподумена: пат. 5962351 США, МПК С 03 С 10/12, 3/04 / Kenneth Chyung, J. Paul Day, Louis M. Holleran, Anthony R. Olszewski. – № 08/991063; заявл. 15.12.1997; опубл. 05.10.1999.
4. Шихта для изготовления керамического материала: а. с. 899507 СССР, МКИ С 04 В 35/18 / В. Д. Бешенцев, Г. Н. Масленникова, Л. П. Гаврикова, В. Д. Коперский, Ф. Я. Харитонов. – № 2765957/29-33; заявл. 17.05.79; опубл. 23.01.82.
5. Effect of LiF addition on the sintering of β -spodumene precursor powders / Wang Moo-

Chin [et al.] // J. Ceram. Soc. Jap. – 2002. – Vol. 22, № 1279. – P. 149–154.

6. Сподуменовая керамика с добавкой апатита / Л. П. Гаврикова [и др.] // Стекло и керамика. – 1980. – № 5. – С. 26–27.

7. A sintering study on the β -spodumene-based glass ceramics prepared from gel-derived precursor powders with LiF additive / Wang Moo-Chin [et al.] // Met. and Mater. – 2002. – Vol. 33, № 1. – P. 171–181.

8. Соколова, Э. А. Синтез и исследование литийсодержащих высокотермостойких электрокерамических материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Э. А. Соколова; Томский политехнический ин-т. – Томск, 1973. – 32 с.

9. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.

10. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.

Поступила 31.03.2010