

УДК 666.651;666.652;666.291.5

Е.М. Дятлова, доцент; С.Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник; В.В. Тижовка, доцент;
Е.С. Какошко, инженер

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАЛОРАСШИРЯЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Results of the investigation in the field of ceramic materials synthesis with the temperature coefficient of linear expansion, which is proximal to zero or having negative values by means of different technological ways are presented.

Создание керамических материалов с малым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Обладая высокой термостойкостью, механической прочностью и сохраняя необходимые электро- и теплотехнические свойства, они способны работать в современных температурных установках – индукторах, печах сопротивления, плазмотронах.

Наибольший интерес для получения керамики с вышеуказанным комплексом требуемых характеристик представляют керамические материалы на основе кордиерита ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), сподумена ($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$), тиалита ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$).

Данные литературы [1–4] свидетельствуют о том, что для получения керамических материалов с низким ТКЛР выбор проектируемых кристаллических фаз весьма ограничен. В таблице приведены их некоторые характеристики.

Таблица

Некоторые тугоплавкие вещества с низким ТКЛР

Соединение	$\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	t, °C	t _{пл.} , °C
β-Эвкрипит ($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)	-8,6	20–700	1388
β-Сподумен ($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$)	+0,9	20–1000	1380
Кордиерит ($\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)	+2,6	25–700	1470
Цельзиан ($\text{BaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)	+2,7	10–1000	1640
Тиалит ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$)	-1,9	20–1000	1890

Отличительной особенностью кристаллов, имеющих низкий ТКЛР, является значительная анизотропия этого показателя, в т.ч. даже его отрицательные значения вдоль одной из кристаллографических осей. Для керамических материалов при объяснении теплового расширения, обусловленного увеличением расстояния между атомами, следует также учитывать кристаллографические особенности координационных многогранников кристаллических фаз, формирующих структуру керамики [3].

Учитывая ограниченное количество кристаллических фаз с незначительным тепловым расширением, нами определены следующие направления выполнения эксперимента:

- создание керамики с низким ТКЛР путем изучения широкой области составов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
- модифицирование вышеуказанной керамики четверной системы добавками оксидов двухвалентных металлов путем эквимолекулярной замены MgO.

Синтез керамических материалов проводился путем спекания образцов, полученных методом полусухого прессования. Массы готовились совместным мокрым помо-

лом до остатка на сите №0063 не более 2%. Шликер обезвоживали, высушивали, затем из предварительно измельченной и доувлажненной до 7–8 % массы готовили пресс-порошок, который подвергался вылеживанию для усреднения влажности в течение суток. Образцы прессовались на гидравлическом прессе при давлении 25–30 МПа, высушивались и обжигались при температурах 1100, 1150 и 1200 °С с выдержкой 1 час.

Изучение керамических материалов на основе четверной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ проводилось в сечении, ограниченном компонентами (здесь и далее по тексту содержание приведено в массовых %): SiO_2 20–65; Al_2O_3 10–70; MgO 0–20 при постоянном содержании Li_2O 5%. В сечении тройной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ область, ограниченная вышеуказанными пределами [5], лежит в полях кристаллизации кордиерита, муллита и шпинели. Предполагалось, что введение Li_2O будет способствовать выделению малорасширяющихся фаз, что внесет определенный вклад в снижение ТКЛР.

Область изученных составов и данные рентгенофазового исследования керамических образцов приведены на рис. 1.

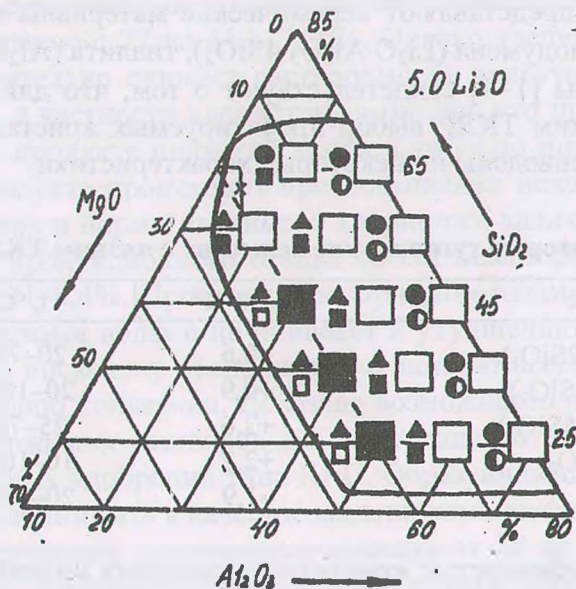


Рис. 1. Фазовый состав синтезированной керамики:

— граница области исследованных составов; ▲—форстерит; ●—кварц; ○—корунд; □—сподумен; ■—шпинель (большой значок — основная фаза; малый — сопутствующая)

В результате изучения фазового состава полученной керамики установлено, что он представлен сподуменом, шпинелью, форстеритом, кварцем и корундом. При проектировании составов на диаграмму состояния и качественной оценке изменений фазового состава установлено, что оксид лития в магний-алюмосиликатной системе вызывает образование сподумена, связывающего Al_2O_3 и SiO_2 , а поля кристаллизации кордиерита и муллита по сравнению с полями в тройной системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и в четверной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ отсутствуют.

Определение ТКЛР образцов показало, что его значения находятся в пределах $(1,04 - 3,92) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Просматривается четкая зависимость теплового расширения от содержания MgO , с увеличением которого значения температурного коэффициента ли-

нейного расширения возрастают за счет образования магнийсодержащих фаз – форстерита и шпинели.

Уменьшение содержания оксида магния в керамике способствует образованию сподумена и, следовательно, уменьшению ТКЛР, что свидетельствует о более активном формировании литийсодержащей фазы, нежели магний- и алюмосиликатных. При содержании 20% MgO отмечено также активное образование шпинели наряду со сподуменом, что согласуется с данными [6, 7]. Оптимальный состав, как имеющий наиболее низкое значение ТКЛР ($1,04 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), был принят нами в качестве исходного, на котором было изучено влияние ZnO, эквимолекулярно замещающего MgO от 2 до 10%, т.е. до полного выведения MgO.

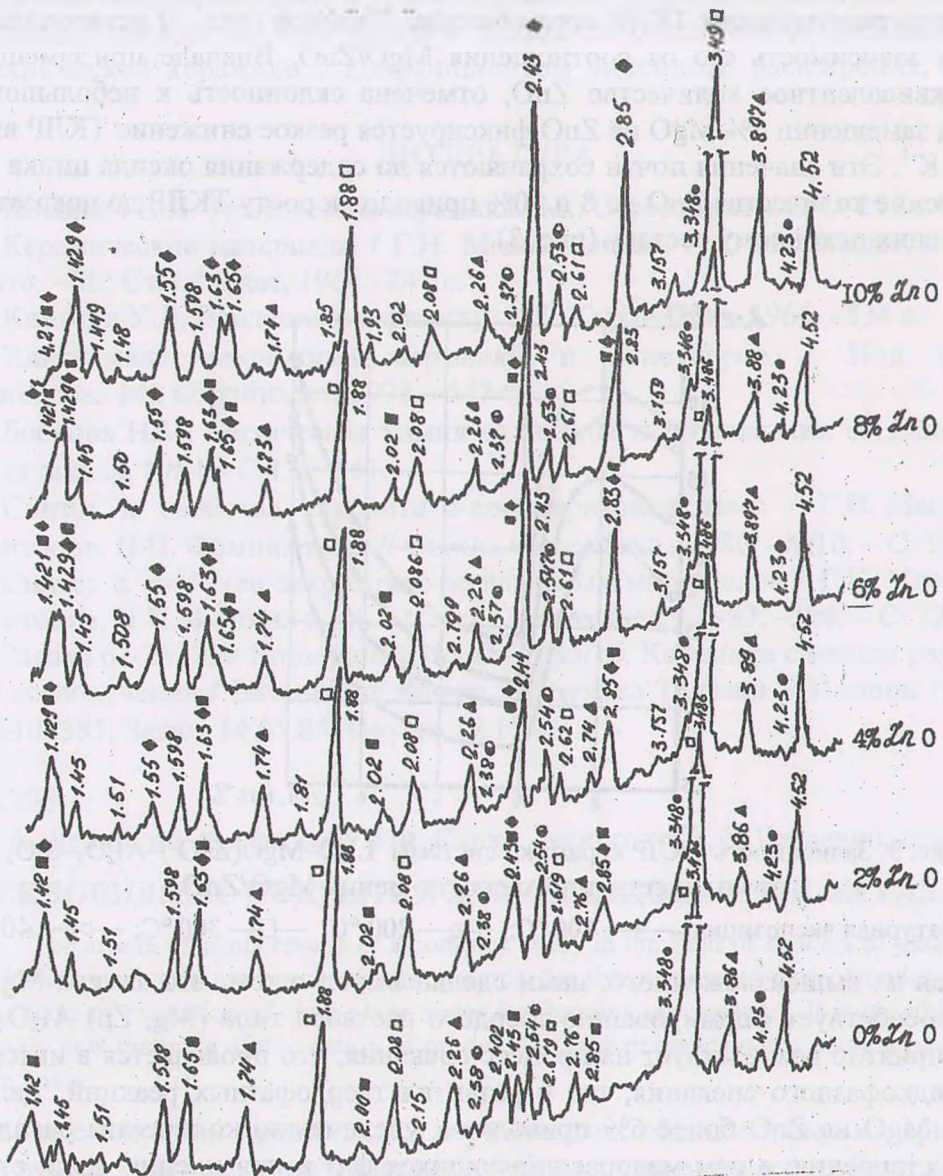


Рис. 2. Рентгенограммы образцов цинксодержащей керамики (d-Å):

□—сподумен; ■—шпинель; ▲—форстерит; ●—кварц; ○—корунд; ◆—ганит

О положительном влиянии ZnO и его соединений, в частности фосфатных, свидетельствуют данные литературы [8].

Температура спекания была подобрана экспериментально по предварительной термообработке образцов и составляла 1150 °С с выдержкой при ней 1 час. По данным РФА (рис. 2) установлено, что уже при содержании 2% ZnO появляются дифракционные максимумы 0,244; 0,2854; 0,142 нм, соответствующие ганиту ($ZnAl_2O_4$). Интенсивность их растет по мере увеличения количества вводимого ZnO вплоть до 10%.

При совместном присутствии MgO и ZnO в составах керамики возможно образование твердого раствора типа $Mg(Zn)Al_2O_4$.

При полной замене MgO на ZnO (рис. 2) дифракционные максимумы шпинели отсутствуют, вместе с тем значительно возрастает количество $ZnAl_2O_4$.

В результате изучения ТКЛР керамических образцов (рис. 3) установлена весьма интересная зависимость его от соотношения MgO/ZnO. Вначале, при замещении 2% MgO на эквивалентное количество ZnO, отмечена склонность к небольшому росту ТКЛР. При замещении 4% MgO на ZnO фиксируется резкое снижение ТКЛР вплоть до $(-0,25) \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Эти значения почти сохраняются до содержания оксида цинка 6%, а затем увеличение количества ZnO до 8 и 10% приводит к росту ТКЛР до показателей, соответствующих исходному составу (рис. 3).

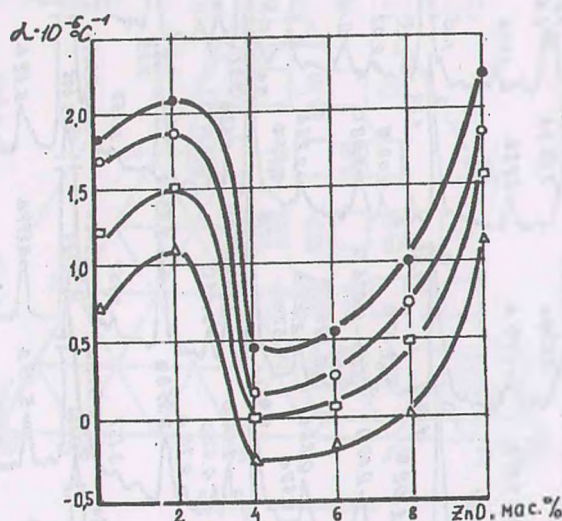


Рис. 3. Зависимость ТКЛР керамики системы $Li_2O-MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$ от количественного соотношения MgO/ZnO.

Температурная экспозиция: —●— 100 °С; —○— 200 °С; —□— 300 °С; —▷— 400 °С

Исходя из вышеизложенного, нами сделан вывод о том, что замена MgO на 4 и 6% ZnO способствует формированию твердого раствора типа $(Mg, Zn)Al_2O_4$, тем самым благоприятно воздействует на процесс спекания, что проявляется в интенсификации как жидкофазного спекания, так и развития твердофазных реакций. Дальнейшее замещение MgO на ZnO более 6% приводит к увеличению количества расплава, частичному растворению в нем малорасширяющихся фаз и повышению доли стекловидной составляющей при охлаждении, что сказывается и на увеличении общего расширения керамики.

Установлено, что ТКЛР керамики оптимальных составов стабилен в интервале температур 20–800 °С и имеет прямо пропорциональную линейную зависимость, а его значения либо слабоотрицательные $(-0,25) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, либо слабоположительные $(+0,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таким образом, оксид цинка в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ может быть применен как минерализатор, оказывающий благоприятное влияние на процессы спекания, формирование структуры керамики, физико-механические свойства, а главное, как компонент, вносящий вклад в обеспечение ее малого расширения при нагревании.

В результате проведенного исследования установлена зависимость ТКЛР от химического и фазового состава керамики системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Полученные данные свидетельствуют о перспективности и целесообразности модифицирования керамики данной системы оксидом цинка, что обеспечивает возможность получения технической керамики с коэффициентом линейного расширения, близким к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика.—М.: Стройиздат, 1984.—256 с.
2. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова, Р.А. Мамаладзе, С. Мидзуга, К. Куомото.—М.: Стройиздат, 1964.—247 с.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику.—М.: Стройиздат, 1964.—534 с.
4. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под общ. ред. П.П. Будникова.—М.: Стройиздат, 1975.—547 с.
5. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений.—Мн.: Вышэйшая школа, 1984.—С.137–141.
6. Синтез и свойства эвкрипито-кордиеритовых масс / Г.Н. Масленникова, Ф.Л. Харитонов, Н.П. Фомина и др. // Стекло и керамика.—1980.—№10.—С. 19–20.
7. Синтез и свойства эвкрипито-муллитовых материалов / Г.Н. Масленникова, Ф.Л. Харитонов, Н.П. Фомина и др. // Стекло и керамика.—1983.—№8.—С. 22–24.
8. Заявка 61-261259 Япония, МКИ С04 В 35/16. Керамика с малым расширением и способ ее получения / Ватанабе Кэйтиро, Мацухиса Тадааки // Ниппон гайси К.К.—№ 60.—№102385; Заявл. 14.05.85; Оpubл. 19.11.86.

УДК 666.296

И.А. Левицкий, профессор; Л.Ф. Папко, ассистент; С.А. Гайлевич, доцент

СТЕКЛОВИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ

The article presents results of a complex study in the field of synthesis of glaze covers, based on aluminium-boron-silicate systems, for the purpose of face ceramics. Common ways of formation of clear glaze under fast burning are revealed. It is possible now to apply new methods of decoration of products of face ceramics when using a two layer glaze cover.

В связи с широким применением керамических облицовочных материалов и изделий, наличием развитой производственной базы по их выпуску требуется постоянно расширять ассортимент глазурей для декорирования. Эта задача в последнее время являлась наиболее актуальной, так как в промышленности осуществлялось внедрение современного оборудования, что повлекло значительные изменения в технологии выпуска облицовочной керамики. Разнообразие составов керамических масс, обусловленное