

666
Т 39

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ТИЖОВКА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

УДК 666.3-135

ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ЛИТИЙМАГНИЙАЛКОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1988

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова (г.Минск)

Научные руководители - заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор технических наук, профессор БОБКОВА НИНЭЛЬ МИРОНОВНА

- кандидат технических наук, доцент ДЯТЛОВА ЕВГЕНИЯ МИХАЙЛОВНА

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор РЫЩЕНКО МИХАИЛ ИВАНОВИЧ (ХПИ им.В.И.Ленина)

- кандидат технических наук, зав. отделом ЛЕВИЦКИЙ ИВАН АДАМОВИЧ (БКТИ МП)

Ведущая организация - Минский НИИ Стройматериалов

Защита состоится 17 марта 1988 года в 14 часов на заседании Специализированного Совета К 056.01.04. в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова по адресу: 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13-а, Ученый Совет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан 15 февраля 1988 года.

Ученый секретарь Специализированного Совета, кандидат технических наук *С.А. Гайлович* С.А.Гайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986-1990 годы и на период до 2000 года значительное внимание уделяется повышению эффективности производства путем создания новых более производительных технологий и применения более эффективных материалов.

В последнее время у нас в стране и за рубежом проводятся исследования по разработке новых составов термостойких керамических материалов, способных работать в условиях резкого переменного температурного режима.

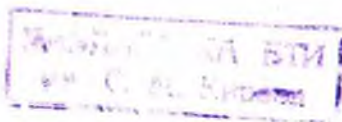
Нашедшие применение в ряде отраслей промышленности термостойкие керамические материалы на основе литийалюмосиликатной и магнийалюмосиликатной систем, обладая рядом положительных свойств, имеют и существенные недостатки, а именно: получение по двухстадийной технологии с предварительным синтезом кристаллических фаз, невысокая температура эксплуатации, пониженные показатели механической прочности. В связи с этим актуальна разработка новых составов термостойких материалов на основе благоприятных комбинаций литий- и магнийсодержащих кристаллических фаз, обладающих повышенными термомеханическими характеристиками.

Объектом исследования являются материалы, относящиеся к системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, которые по своим свойствам и фазовому составу являются перспективными для получения керамики с высокой термостойкостью и достаточно высокой прочностью.

Цель работы. Разработка новых составов керамических материалов, сочетающих низкий температурный коэффициент линейного расширения и высокую механическую прочность на основе литиймагнийалюмосиликатной системы.

При этом решались следующие задачи:

- синтез керамических материалов на основе широкой обла-



ти составов в системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ с использованием природных и химических реактивов;

- теоретическое и экспериментальное определение фазового состава керамических материалов в исследуемой системе;
- изучение структуры керамических материалов и структурных превращений в них при термообработке;
- исследование закономерностей изменения свойств керамических материалов от их химического и фазового состава и выявление составов с наиболее благоприятным сочетанием свойств;
- исследование процесса спекания керамических материалов;
- проведение опытно-промышленной апробации синтезированной керамики и разработка рекомендаций по ее использованию.

Научная новизна работы. Проведен синтез керамических материалов на основе трех сечений литий-магний-алюмосиликатной системы с постоянным содержанием оксида лития 2,5, 5 и 7,5 мас. % и исследован их фазовый состав. Экспериментально установлено, что материалы с оптимальным фазовым составом, обеспечивающим высокие термомеханические характеристики могут быть получены в сечении с содержанием 5 мас. % Li_2O .

С помощью ЭИМ проведен термодинамический расчет вероятного фазово-минералогического состава, результаты которого сопоставлены с данными рентгенофазового анализа.

Показано, что оксид лития оказывает определяющее влияние на формирование фазового состава керамических материалов литий-магний-алюмосиликатной системы, так как образование сподумена происходит более активно по сравнению с магний-алюмосиликатными кристаллическими фазами.

Выявлены общие закономерности изменения свойств синтезированных материалов от их химического и фазового состава. Установлено, что комплекс повышенных термомеханических свойств материала Г6С связан с оптимальным соотношением в нем сподумена и шпинели.

Установлено влияние температуры термообработки на формирование структуры и фазового состава керамических материалов.

Практическая ценность работы. Разработаны материалы, об-

ладающие комплексом повышенных термомеханических свойств. Материалы рекомендованы для использования в качестве деталей футеровки индукционных печей, печей сопротивления, различных втулок и подставок в индукторах, термоизоляционного материала.

Керамический материал состава I6C прошел опытно-промышленную апробацию на Гомельском подшипниковом заводе в качестве изоляторов для электрических печей "Пекат" и рекомендован к внедрению.

На разработанные материалы получены авторские свидетельства СССР № 1174412 и № 1301619, а также положительное решение на выдачу авторского свидетельства по заявке № 4096579/29-33.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова (1985-1987гг.), на Всесоюзной научно-технической конференции по проблемам релестроения (Чебоксары, 1986г.), на Всесоюзной конференции "Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов" (Запорожье, 1986г.), на научно-технической конференции молодых специалистов, посвященной XX съезду ВЛКСМ (Гусь-Хрустальный, 1986г.), на научно-технической конференции молодых ученых "Порошковая металлургия и керамическая технология" (Киев, 1986г.), на научном семинаре "Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении" (Одесса, 1987г.), на II конференции молодых ученых химических факультетов РИИ и ЛГУ (Рига, 1987г.), на IX Национальной научно-технической конференции с международным участием "Стекло и тонкая керамика" (Болгария, г.Варна, 1987г.) и опубликованы в 7 печатных работах.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методов исследования, экспериментальной части, включающей 4 раздела, описания опытно-промышленной апробации экспериментально-теоретических исследований, основных

результатов и выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков, 16 таблиц. Список использованной литературы включает 167 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и аналитическом обзоре литературы рассмотрено состояние вопроса в области разработки керамических материалов с высокой термостойкостью. Приведены литературные данные по основным критериям термостойкости, по составам керамических материалов на основе алкмосиликатной, литийалкмосиликатной и магнийалкмосиликатной системам. На основании литературных данных по составам и свойствам керамических материалов, а также исходя из свойств кристаллических фаз, образующихся в материалах, сделано заключение, что получение керамики с комплексом заданных свойств возможно на основе системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ в случае выделения в качестве основных кристаллических фаз сподумена, кордиерита, муллита, шпинели. В связи с этим целесообразно вести исследование на основе составов различных сечений литиймагнийалкмосиликатной системы с постоянным содержанием оксида лития 2,5, 5 и 7,5 мас.%, причем выбранные составы проектируются в поля кристаллизации кордиерита, муллита и шпинели тройной системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Методы исследования.

Синтез керамических материалов производился спеканием образцов, полученных методом полусухого прессования. Прессование велось на гидравлическом прессе при давлении 20 МПа из масс. влажностью 8-10%. Спекание высушенных при температуре $180 \pm 5^\circ C$ в сушильном шкафу образцов проводилось в электрической печи с силитовыми нагревателями при температуре $1200^\circ C$ с выдержкой в течение 1 часа.

Водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность керамических материалов определялись методом насыщения и гидроскопического взвешивания (ГОСТ 473.3-81 и 473.4-81); истинная плотность - пикнометрическим методом (ГОСТ 2211-65); об-

щая усадка - по общепринятым методикам; механическая прочность на сжатие - в соответствии с ГОСТ 473.6-81.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся dilatометрическим методом в интервале температур 20-400°C (ГОСТ 10978-83).

Химическая устойчивость определялась согласно ГОСТ 473.1-81 и 473.2-81.

Электрофизические свойства изучались по общепринятым методам. Теплопроводность керамических материалов измеряли на приборе ИТ-λ-400 согласно ГОСТ 12170-85, теплоемкость - на приборе ИТ-с-400.

Термостойкость определялась согласно ГОСТ 7875-83 по установлению числа теплосмен (850°C - проточная вода), которые выдержал образец до потери 20 % первоначальной массы.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 (излучение *СuKα*). Петрографический анализ - на прозрачных шлифах с помощью микроустановки МКУ-1. Электронномикроскопическое исследование - на электронном микроскопе ЭМ-14 методом платиноугольных реплик.

Инфракрасные спектры поглощения в области 400-1400 см⁻¹ были получены на приборе *ИР* -20.

Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдеи.

Синтез керамических материалов на основе системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и исследование их фазового состава.

Изучение керамических материалов на основе четырехкомпонентной системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ проводилось последовательно в трех сечениях с постоянным содержанием оксида лития 2,5, 5 и 7,5 мас.%. Так как предполагалось кроме литийсодержащих фаз получить в составе керамических материалов и фазы, обеспечивающие повышенные механические и химические свойства, поэтому в качестве отсутствующих фаз планировались кордиерит, муллит и шпинель. В связи с этим в исходном сечении, не содержащем Li_2O , т.е. в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ соста-

вы масс выбирались в полях кристаллизации кордиерита, муллита и шпинели.

В системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ расчетным методом с помощью уравнений Эпштейна-Хоуланда и А.С.Бережного была определена минимальная температура эвтектики, равная $944^\circ C$.

В результате исследования керамических материалов методом РФА установлена общая закономерность формирования фазового состава во всех трех сечениях исследуемой системы. Основной фазой во всех составах является сподумен. В составах с содержанием 20 мас.% MgO и более 30 мас.% Al_2O_3 основной фазой наряду со сподуменом является и шпинель. Образования как кордиерита, так и муллита во всех трех сечениях изучаемой системы не происходит. Высказано предположение, что добавление оксида лития, даже в небольших количествах к магнийалюмосиликатной системе вызывает образование сподумена, связывающего Al_2O_3 и SiO_2 , а поля кристаллизации кордиерита и муллита в четырехкомпонентной системе сразу исчезают.

С увеличением содержания оксида лития с 2,5 до 7,5 мас.% область выделения сподумена практически остается постоянной, т.е. не расширяется. Наличие непрореагированного кварца у составов, не содержащих MgO , объясняется тем, что в этих составах он остается в избытке по сравнению с тем, что необходимо для образования сподумена. При введении MgO избыток кварца идет на образование форстерита.

Смещение межплоскостных расстояний, характерных для сподумена, при переходе от сечения с содержанием 2,5 мас.% к сечению с 7,5 мас.% Li_2O в сторону больших углов вызвано образованием не чистого сподумена, а твердых растворов на его основе.

Предварительный анализ значений ТКЛР показал, что с увеличением содержания оксида лития от 2,5 до 5 мас.% происходит заметное уменьшение ТКЛР, что обусловлено повышением количества сподумена. Введение 7,5 мас.% Li_2O вызывает снижение температуры обжига до $1100^\circ C$ и тем самым препятствует более полному выделению сподумена. Поэтому значения ТКЛР материалов с 5 и 7,5 мас.% Li_2O соизмеримы.

Дальнейшее исследование проводилось в сечении системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ с содержанием 5 мас.% Li_2O .

Расчетный и реальный фазовый состав керамических материалов на основе сечения с 5 мас.% Li_2O .

С целью установления термодинамической возможности образования соединений в выбранном сечении изучаемой системы и теоретически вероятного фазового состава материалов был выполнен термодинамический расчет. Данные для термодинамических расчетов с учетом соединений, образование которых возможно в системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, взяты из справочных таблиц. Уравнения зависимости теплоемкости от температуры для продуктов реакции найдены расчетным путем. Для термодинамических расчетов была использована программа расчета параметров равновесия многокомпонентных гетерогенных систем для ЭВМ.

Обработка результатов машинных данных позволила получить термодинамически наиболее вероятный фазово-минералогический состав экспериментальных масс в интервале температур 1200 - 1600 К. Согласно термодинамическим расчетам, основной фазой во всех составах является сподумен, содержание которого с повышением температуры заметно возрастает. В составах, содержащих 20 мас.% MgO при достаточном содержании Al_2O_3 - 30 - 40%, значительной становится и равновесная концентрация шпинели. Кристаллизация кордиерита с позиций термодинамики не должна происходить, а муллита - мало вероятно.

При повышении температуры вероятность образования сподумена заметно возрастает, а содержание остаточного кварца уменьшается.

Результаты термодинамических расчетов сопоставлены с данными рентгенофазового анализа. Согласно данным РФА материалы полиминеральны. Сподумен и шпинель являются основными кристаллическими фазами, причем интенсивность их выделения зависит от химического состава образцов. Так, в составах, содержащих 20 % MgO и 30-35 % Al_2O_3 основной фазой наряду со сподуменом является и шпинель. С уменьшением содержания MgO основной фазой

становится сподумен, имеющий низкий ТКДР, а количество шпинели уменьшается.

Образование кордиерита и муллита не обнаруживается и в данном исследовании. Кордиерит является продуктом взаимодействия шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$) с кремнеземом (SiO_2). Вероятно, недостаточная температура термообработки и образование сподумена ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), связывающего значительное количество SiO_2 не обеспечивают реакцию образования кордиерита. Образование муллита не происходит по этим же причинам.

Установлено, что с увеличением содержания SiO_2 и Al_2O_3 в составах масс интенсивность дифракционных максимумов сподумена увеличивается, что свидетельствует о повышении его количества. Это связано с тем, что β -сподумен образует ряд твердых растворов с SiO_2 . Об образовании твердых растворов на основе β -сподумена свидетельствует и смещение его основных дифракционных максимумов. Следовательно, с увеличением содержания SiO_2 происходит обогащение β -сподуменного твердого раствора кремнеземом, что фиксируется как повышение количества сподумена. С увеличением содержания глинозема и одновременно с уменьшением MgO происходит заметный рост дифракционных максимумов сподумена. Связано это с тем, что после образования шпинели остается избыточное количество Al_2O_3 , обеспечивающего более полное выделение сподумена.

Исследование структуры и свойств керамических материалов

Исследование структуры керамических материалов проводилось комплексным методом, включающим петрографический анализ, электронную микроскопию и инфракрасную спектроскопию.

По данным петрографического исследования установлено, что структура материала неоднородна и образована кристаллами сподумена неправильной формы, октаэдрическими кристаллами шпинели и зернами форстерита с трещиноватой поверхностью.

ИК-спектроскопическое исследование структуры керамических материалов подтверждает наличие в их структуре группировок $[AlO_4]$, характерных для сподумена, группировок $[MgO_4]$ и $[AlO_6]$,

образующих кристаллическую структуру шпинели.

С уменьшением содержания MgO , происходит ослабление полос поглощения характерных для группировок шестикоординированного алюминия и четырехкоординированного магния, свидетельствующее об уменьшении количества шпинели в керамических материалах, что также подтверждается и данными РФА.

При росте содержания SiO_2 четко проявляется увеличение степени полимеризации кремнекислородного каркаса – полоса поглощения при 1070 см^{-1} сдвигается в высокочастотную область. При этом появляются дополнительные полосы поглощения при $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$, связанные с непрореагировавшим кварцем.

Результаты определения свойств керамических материалов показали их определенную зависимость от химического и фазового состава. Так, водопоглощение материалов изменяется в широких пределах от 7,0 до 24,5 %. С увеличением содержания SiO_2 водопоглощение исследованных образцов существенно снижается, достигая минимальных значений 7,0–11,5 % при содержании 55 % SiO_2 . С увеличением содержания Al_2O_3 растет относительное количество плохо спекающейся кристаллической фазы сподумена, что несколько повышает водопоглощение.

Плотность образцов в той же области составов возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 и MgO , достигая максимального значения $3,19 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$ при наибольшем содержании этих оксидов. Это связано с выделением в данных составах значительного количества высокоплотной шпинели. Шпинель, обладая хорошими упругомеханическими характеристиками, повышает и прочность синтезируемых материалов. Механическая прочность на сжатие в материалах, где основной кристаллической фазой наряду со сподуменом является и шпинель, составляет 148–150 МПа.

Обращает на себя внимание сравнительно низкая усадка материалов при обжиге (от 0,02 до 4,6 %). Это обусловлено направленностью фазовых превращений – образованием сподумена, сопровождающимся увеличением объема.

Определение термических свойств показало, что в исследованном сечении системы с содержанием 5 мас. % Li_2O ТКЛР изме-

няется в пределах от 10 до $36 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Его величина зависит от химического и фазового состава образцов. С ростом содержания Al_2O_3 и SiO_2 значения ТКЛР падают, так как в составах увеличивается относительное количество малорасширяющейся кристаллической фазы — сподумена.

По комплексу свойств, сочетающих низкий ТКЛР и высокую механическую прочность, для дальнейших исследований выбран состав I6C, в котором при обжиге образуется оптимальное соотношение таких кристаллических фаз как сподумен и шпинель.

Исследование процесса спекания керамических материалов.

С целью получения более полной информации о влиянии температуры спекания на фазовый состав и свойства материалов, образцы оптимального состава I6C обжигали в интервале температур $900-1250^\circ\text{C}$ через 50°C .

Комплексное использование дифференциально-термического и рентгенофазового анализов позволило установить последовательность фазовых превращений при спекании исследуемого материала.

Образование алмосиликатов лития начинается при $900-950^\circ$ и первым продуктом реакции при обжиге образцов является β -эвкрипит. Образование β -сподумена из β -эвкрипитита и кварца начинается при температуре $1000-1100^\circ\text{C}$, о чем свидетельствует увеличение на рентгенограммах основных дифракционных максимумов сподумена и снижение интенсивности дифракционных максимумов кварца. Уменьшение количества кварца свидетельствует о его вступлении в реакцию и последующем активном введении SiO_2 в структуру β -сподуменного твердого раствора.

Образование шпинели, а также форстерита начинается при температуре $950-1000^\circ\text{C}$. С повышением температуры спекания интенсивность дифракционных максимумов этих кристаллических фаз увеличивается, что свидетельствует о повышении их содержания в синтезируемых материалах.

С повышением температуры термообработки на ИК-спектрах происходит увеличение интенсивности полос поглощения, харак-

терных для функциональных групп $[AlO_4]$, $[AlO_6]$ и $[MgO_4]$ входящих в структуру оподумена и шпинели, что также свидетельствует об увеличении количества этих фаз в материалах. Дублет 780 и 800 cm^{-1} на ИК-спектрах, свидетельствующий о наличии кварца в исследуемых материалах, исчезает при температуре спекания 1000°C.

Увеличение количества оподумена при повышении температуры термообработки вызывает снижение ТКЛР материала от $54,8 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ при 900°C до $5,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ при 1250°C, а увеличение количества шпинели - повышение кажущейся плотности от 1,74 при 900°C до $1,90 \cdot 10^3$ kg/m^3 при 1250°C. Анализ фазового состава позволил выявить температурный интервал рационального сочетания кристаллических фаз и определить оптимальную температуру термообработки, обеспечивающую керамическим материалам повышенные термомеханические свойства.

Опытно-промышленная апробация результатов экспериментально-теоретических исследований.

Изделия из керамики состава I6C как обладающие высокими термомеханическими свойствами рекомендованы для использования в качестве термостойких индукционных деталей.

Изделия из керамического материала I6C прошли апробацию на Гомельском подшипниковом заводе в качестве изоляторов для электрических печей. Результаты апробации показали, что изоляторы из разработанного материала соответствуют необходимым требованиям, обладают высокой термостойкостью и механической прочностью. Установка деталей только на одной печи дала реальный экономический эффект 1,8 тно.руб. Расширенное внедрение на одном предприятии даст экономический эффект около 27 тыс.руб.

Основные свойства оптимального состава приведены в таблице.

Таблица
Основные свойства разработанного материала I6C

Наименование свойств	Единица измерения	Показатели свойств
Температура термообработки	°C	1200
ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$	K ⁻¹	10,4
Термостойкость	число теплосмен	126
Водопоглощение	%	15,3
Общая усадка	%	0,05
Открытая пористость	%	28,5
Плотность $\rho \cdot 10^3$	кг/м ³	
истинная		2,75
кажущаяся		1,85
Кислотостойкость	%	99,3-99,5
Щелочестойкость	%	99,6-99,7
Сопротивление изоляции	Ом	$1,5 \cdot 10^9$
Диэлектрическая проницаемость при 20°C и частоте 10 ⁵ Гц		7,03
Теплоемкость (20-400°C)	кДж/(кг·К)	1,10
Теплопроводность (20-400°C)	Вт/(м·К)	1,33

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнено систематическое исследование керамических масс на основе четырехкомпонентной системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, рациональное сочетание кристаллических фаз в которой, в частности сподумена и шпинели, является предпосылкой получения материалов с повышенными термомеханическими характеристиками. Расчетным методом установлена минимальная температура эвтектики исследуемой четырехкомпонентной системы (944°C), обуславливающая выбор возможных температур обжига.

2. На основании изучения фазового состава обожженных масс в системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, проводившегося последо-

вательно в трех сечениях с постоянным содержанием оксида лития 2,5, 5 и 7,5 мас.% и предварительного анализа значений ТКЛР установлено, что керамические материалы с оптимальным количеством сподумена, обеспечивающим низкие значения ТКЛР при достаточно высокой температуре эксплуатации могут быть получены в сечении с содержанием 5 мас.% Li_2O .

3. На основании термодинамического расчета вероятного фазово-минералогического состава керамических материалов с содержанием 5 мас.% Li_2O , выполненного с помощью ЭВМ, установлено, что термодинамически наиболее вероятными являются такие кристаллические фазы как сподумен и шпинель. Рентгенофазовые исследования в основном подтвердили результаты термодинамического анализа.

4. Выявлены основные закономерности образования кристаллических фаз в системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при температуре $1200^\circ C$. Установлено, что оксид лития является определяющим фактором в фазообразовании материалов, приводящим к активному выделению литийсодержащей кристаллической фазы - сподумена по сравнению с магнийсодержащими кристаллическими фазами. В составах с максимальным содержанием MgO 20 мас.% и Al_2O_3 30-35 мас.% основной кристаллической фазой наряду со сподуменом является и шпинель.

5. Установлено, что относительная интенсивность дифракционных максимумов сподумена увеличивается с повышением содержания в составах масс SiO_2 и Al_2O_3 . Увеличение содержания SiO_2 способствует обогащению β -сподумена кремнеземом, образованию на его основе твердого раствора, о чем свидетельствует и смещение межплоскостных расстояний на рентгенограммах в сторону больших углов. Увеличение содержания Al_2O_3 , при одновременном уменьшении MgO приводит к снижению количества термодинамически устойчивой шпинели и Al_2O_3 , непрореагировавший с MgO , идет на построение сподумена.

6. Показано, что структура керамического материала в исследуемой системе неоднородна и представлена неправильными зернами сподумена, октаэдрическими кристаллами шпинели и в

незначительном количестве зернами форстерита с трещиноватой поверхностью. Выявленные на ИК-спектрах полосы поглощения при 620 и 520 см^{-1} связаны с группировками $[AlO_6]$ и $[MgO_4]$, характерными для шпинели. Наличие полосы поглощения при 750 см^{-1} свидетельствует о четверной координации алюминия в структуре β -сподумена.

7. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена зависимость основных свойств керамических материалов от их фазового состава и необходимость достижения оптимального соотношения фаз. Показано, что образование значительного количества сподумена вызывает снижение ТКЛР, способствует увеличению пористости и уменьшению усадки. Образование шпинели обеспечивает повышение механических свойств и плотности керамического материала.

8. Установлено, что выделение кристаллических фаз протекает в соответствии с закономерностями, присущими литийсодержащим силикатным материалам, а именно: первой основной фазой во всей области составов при температуре до 900°C является β -эвкриптитовый твердый раствор, который при 1000°C переходит в β -сподуменный твердый раствор.

9. По комплексу свойств оптимальным признан керамический материал состава I6C, обладающий низким значением ТКЛР - 10,4 $\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, достаточной механической прочностью - 148 МПа и термостойкостью - 126 теплосмен. Высокая термостойкость при достаточной механической прочности обеспечивается выделением в качестве основных фаз сподумена и шпинели.

10. Синтезированный керамический материал рекомендован для применения в качестве термостойких индукционных деталей. Разработанные керамические материалы успешно прошли испытания на Гомельском подшипниковом заводе в качестве изоляторов для электрических печей и рекомендованы к внедрению. Экономический эффект от внедрения составит 27 тыс. руб.

Новизна разработанных материалов подтверждена авторскими свидетельствами СССР № 1174412, № 1301819, положительным решением на выдачу авторского свидетельства по заявке № 4096579/29-

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Исследование влияния давления прессования и влажности на физико-механические свойства материалов. /В.Н.Самуйлова, А.М.Гришанович, Т.Н.Юркевич, О.В.Тижовка// Стекло, ситаллы и силикаты. - Мн.:Высшая школа, 1985, вып.14, С.77-80.

2. Тижовка О.В. Влияние температуры обработки на свойства и структуру керамического материала на основе литий-магний-алюмосиликатной системы // Порошковые материалы для работы в экстремальных условиях. - Киев:ИПМ АН УССР, 1986, С.121-126.

3. Тижовка О.В. Термостойкая литийсодержащая керамика // Тезисы докладов научно-технической конференции молодых специалистов, посвященной XX съезду ВЛКСМ, Гусь-Хрустальный, 1986, С.38-39.

4. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Тижовка О.В. Термостойкая керамика на основе системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов", Запорожье, 1986, С.83-84.

5. Об использовании термостойкой керамики при получении деталей НВА / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, Л.М.Мартынова, О.В.Тижовка // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции по проблемам релестроения. Чебоксары, 1986, С.172.

6. Тижовка О.В., Юрчук Т.И. Термическое расширение керамических материалов литий-магний-алюмосиликатной системы // Тезисы докладов II конференции молодых ученых химических факультетов РПИ и ЛГУ. Рига, 1987, С.89.

7. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Тижовка О.В. Термостойкие литийсодержащие керамические материалы // Тезисы докладов IX Национальной научно-технической конференции с международным участием "Стекло и тонкая керамика". Варна, 1987, С.132.

8. А.с. И174412 СССР. Керамическая масса / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, А.М.Гришанович, О.В.Тижовка и др. - Оpubл. Б.И. №31, 1985.

9. А.с. 1301819 СССР. Керамический материал / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, О.В.Тижовка и др. - Оpubл.Б.И. №13, 1986.

10. Положительное решение от 14.01.87 по заявке №4096579/29-33. Заявл. 15.07.86. Масса для изготовления керамических изделий / Н.М.Бобкова, Е.М.Дятлова, О.В.Тижовка и др.

Тижовка

Тижовка Ольга Владимировна
Термостойкие керамические материалы на основе
литиймагнийалюмосиликатной системы

Подписано в печать АТОО121 05.02.88. Формат 60x84 1/16
Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,17. Усл.кр.-отт. 1,17.
Уч.изд.л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 134. Бесплатно.
Отпечатано на ротационной машине Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова
220630, Минск, Свердлова, 13.