

О. А. Сергиевич, ст. преп., канд. техн. наук;  
Р. Ю. Попов, доц., канд. техн. наук;  
Е. О. Богдан, доц., канд. техн. наук;  
Е. М. Дятлова, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Актуальность применения разнообразных конструкционных материалов, которые могут работать в печах сопротивления, лазерах, плазматронах и т. п. в условиях резких перепадов температур, не разрушаясь и сохраняя высокие показатели термомеханических, электро- и теплофизических свойств обусловлена требованиями высоких показателей механической прочности и термостойкостью, а также стойкостью к воздействию высоких температур [1, 2]. Термостойкость является комплексным критерием, который определяется такими свойствами материала, как механическая прочность, теплопроводность и низкое значение ТКЛР. У керамических материалов на основе кордирита ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), алюмосиликатов лития (сподумен  $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ , петалита  $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ , эвкрипитита  $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) и титаната алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$ ) характерна большая анизотропия термического расширения кристаллической решетки и низкие значения ТКЛР синтезированных материалов с узким интервалом их спекания [3].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния замещения оксида магния оксидом цинка в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и введение предварительно синтезированного ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  на процессы спекания, фазообразования и термическое расширение полученных материалов.

В качестве исходных сырьевых материалов использовались тальк онотского месторождения (ГОСТ 19729–74), технический глинозем марки ГК-1 (ГОСТ 30559–98), глина «Гранитик-Веско» Веселовского месторождения. Для модифицирования исследуемой системы применяли следующие химические соединения: карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (марка «ч», ТУ 6–09–3728–83) и оксид цинка  $\text{ZnO}$  (марка «ч», ГОСТ 10262–73).

Образцы керамических материалов получали традиционным методом полусухого прессования. Синтезированные образцы обжигались в лабораторной электропечи при температурах 1150 и 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Установлено, что синтезированные при температуре 1200 °С об-

разцы оптимального состава, полученные на основе, %<sup>1</sup>: SiO<sub>2</sub> – 45, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 40, MgO – 10, Li<sub>2</sub>O – 5 характеризовались значением ТКЛР, равным  $1,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При замене оксида магния на оксид цинка и предварительно синтезированный ганит ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при температуре 1200 °С приводит к вспучиванию образцов в связи с образованием большего количества расплава. При введении в состав массы ZnO в количестве 2 % на дифрактограммах появляются дифракционные максимумы, характерные для кристаллической фазы ганита ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, причем их интенсивность повышается по мере увеличения количества вводимого оксида цинка до 10 %. При этом интенсивность дифракционных максимумов, характерных для шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, уменьшается вплоть до ее полного исчезновения при замещении оксида магния на оксид цинка. Зависимость ТКЛР образцов, синтезированных при 1150 °С, от содержания ZnO представлена на рис. 1.

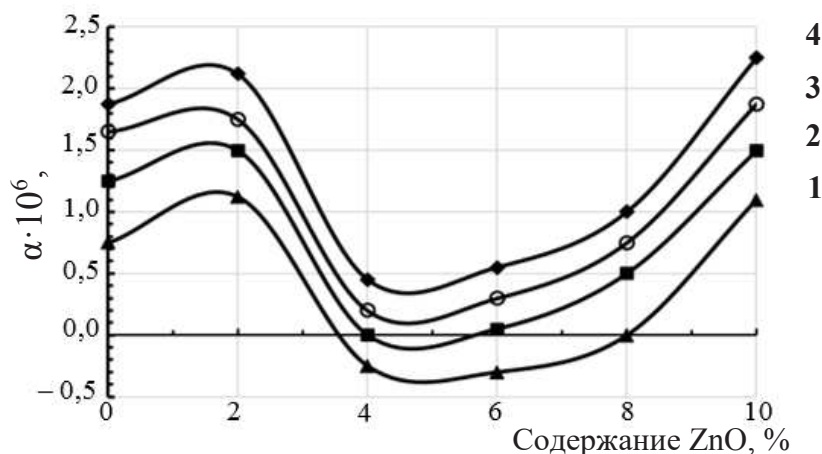


Рисунок 1 – Зависимость ТКЛР образцов от содержания ZnO при различных температурах измерения: 1 – 100 °С; 2 – 200 °С; 3 – 300 °С; 4 – 400 °С

Анализ приведенных графических зависимостей показывает, что при увеличении содержания ZnO в образцах до 2 % наблюдается рост ТКЛР. При увеличении содержания ZnO до 4 % происходит снижение ТКЛР до значений от +0,5 до  $-0,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Повышение содержания ZnO от 4 до 6 % не приводит к существенному росту ТКЛР образцов. При введении ZnO в количестве 4–6 % формируется кристаллическая фаза ганита ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которая образует твердый раствор со шпинелью MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и обуславливает снижение способности керамики к термическому расширению. При содержании ZnO от 6 до 10 % наблюдается резкое увеличение ТКЛР синтезированных образцов до значений  $(1,1-2,25) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что связано с увеличением количества стекловидной фазы и частичным растворением малорасширяющихся фаз ганита и шпинели.

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, масс. %

При исследовании влияния ганита  $ZnAl_2O_4$  на термическое расширение синтезированных материалов полученный измельченный до частиц размером менее 0,063 мм спек вводили в оптимальный состав массы в количестве 5, 10 и 15 % сверх 100 %. Результаты исследования ТКЛР синтезированных образцов представлены на рисунке 2.

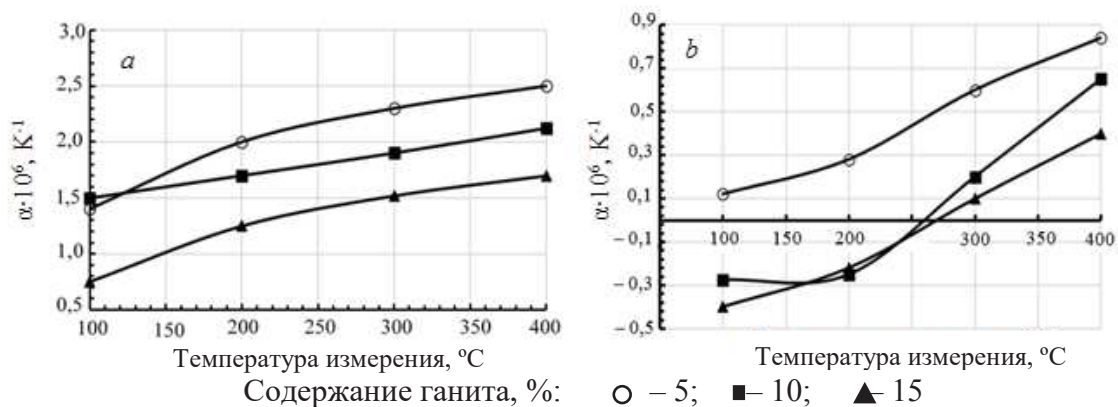


Рисунок 2 – Температурная зависимость ТКЛР образцов, обожженных при температурах 1 150 °C (a) и 1 200 °C (b)

Выявлено, что значения ТКЛР образцов, синтезированных при 1150 °C, выше и составляют от  $(0,75-1,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$  до  $(1,7-2,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$  по сравнению с образцами, обожженными при 1200 °C, для которых ТКЛР находится в диапазоне от  $(-0,4-0,15) \cdot 10^{-6} K^{-1}$  до  $(0,4-0,83) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . На рисунке 3 приведена зависимость ТКЛР полученных образцов от количества введенного ганита.

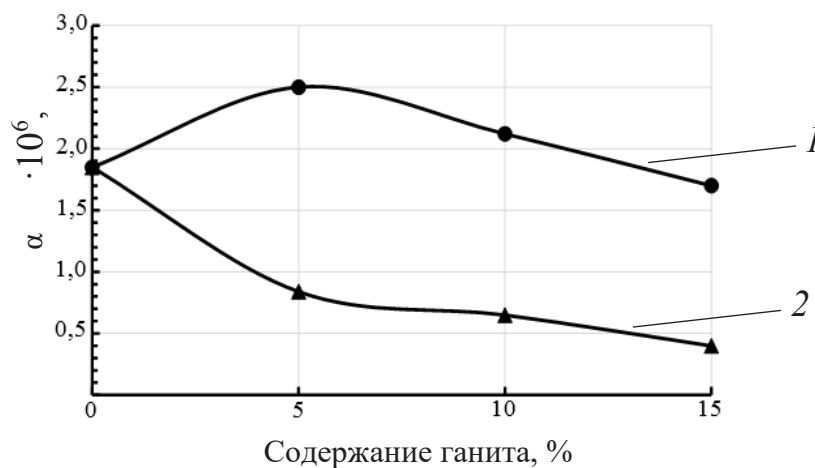
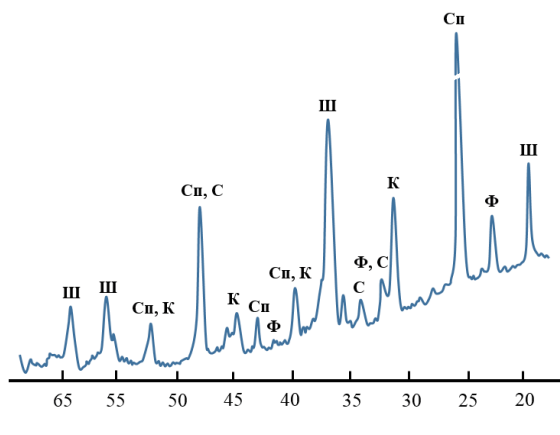


Рисунок 3 – Зависимость ТКЛР образцов, обожженных при температурах 1150 °C (1) и 1200 °C (2), от содержания ганита  $ZnAl_2O_4$

При содержании ганита в количестве 5 % в образцах, синтезированных при 1200 °C, наблюдается снижение ТКЛР до  $0,85 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Дальнейшее увеличение содержания ганита в образцах приводит к более плавному понижению ТКЛР. Образец, содержащий 15 %  $ZnAl_2O_4$ , характеризуется значением ТКЛР =  $0,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  и может быть реко-

мендован в качестве оптимального. Можно предположить, что при введении ZnO происходит более легкое встраивание катиона цинка вместо  $Mg^{2+}$  в решетку высокорасширяющегося форстерита, снижая его ТКЛР, а при введении ZnO ганитом этот процесс затрудняется, поскольку цинк уже связан в кристаллической решетке  $ZnAl_2O_4$ . На рис. 4 приведена рентгенограмма образца, содержащего 15 %  $ZnAl_2O_4$ .



Ш – шпинель; Сп – сподумен; С – сапфирин; К – корунд; Ф – форстерит

**Рисунок 4 – Рентгеновская дифрактограмма опытного образца при 1200 °С**

При сравнении фазового состава образцов с ZnO с фазовым составом материалов, синтезированных с использованием ганита, установлено, что в последнем образуется кристаллическая фаза – сапфирин. Таким образом, изучено влияние замещения MgO на ZnO и введение синтезированного ганита  $ZnAl_2O_4$  на процессы спекания, фазообразования и на термическое расширение материалов в исследуемой системе. Установлен оптимальный состав керамической массы с введением 4 % ZnO взамен MgO. Синтезированы опытные образцы со следующими свойствами: открытая пористость – до 32,3 %, кажущаяся плотность – не менее  $1835 \text{ кг/м}^3$ , ТКЛР –  $0,25 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , фазовый состав (сподумен, шпинель, форстерит, корунд, ганит, кварц), что в совокупности обуславливает необходимые механические и термические характеристики изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide / E. P. De Almeida [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – № 2. – P. 1719–1725.
2. The influence of different additives on microstructure and mechanical properties of aluminum titanate ceramics / W. Chen [et al.] // *Ceram. Int.* – 2021. – Vol. 47. – № 1. – P. 1169–1176.
3. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Минск: Выс. шк., 2007. – 301 с.