

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КОЛЕМАНИТА НА СПЕКАНИЕ, СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ СПОДУМЕНОВОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

О. В. КИЧКАЙЛО, д-р техн. наук И. А. ЛЕВИЦКИЙ (keramika@bstu.unibel.by)

Учреждение образования “Белорусский государственный технологический университет”
(Республика Беларусь, г. Минск)

Исследовано влияние добавок колеманита на спекание, свойства и микроструктуру сподуменовой керамики. Установлено, что для интенсификации процессов спекания и формирования более плотной структуры керамики наиболее эффективно введение колеманита в количестве 5 – 7 %. Получена сподуменная керамика с ТКЛР $(9,8 \dots 12,9) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, термостойкостью более 100 теплосмен (800°C – вода), водопоглощением 0,7 – 5,0 % и механической прочностью при изгибе 33 – 44 МПа, обеспечиваемыми при температуре обжига 1200°C

Ключевые слова: колеманит, сподуменная керамика, спекание, термостойкость

В настоящее время термостойкие керамические материалы пользуются повышенным спросом на мировом рынке изделий бытового назначения (кофеварки, кастрюли, жаровни для тушения, сковородки и др.), а их производство является перспективным и экономически целесообразным. Это связано главным образом с тем, что по сравнению с аналогичными видами продукции, изготавливаемыми из алюминия и чугуна, керамические изделия более конкурентоспособны ввиду безвредности их составов, а также экологической чистоты производства. В Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья такие изделия не производятся и импортируются небольшими партиями из Нидерландов, Бразилии и других стран.

В связи с этим теоретический и практический интерес для керамической промышленности представляет разработка научно обоснованных теоретических и технологических основ получения керамических материалов термостойкой керамики хозяйственного назначения.

Исследовали составы на диаграмме состояния тройной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в полях кристаллизации эвкриптита, сподумена и петалита. Эта система представляет значительный интерес для получения на ее основе керамики с высокой термостойкостью, обусловленной малым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Однако у таких материалов сравнительно узкий интервал спекания, значительная пористость и невысокая механическая прочность, что не позволяет использовать их в условиях одновременного воздействия термических и механических нагрузок [1].

В результате исследований, проведенных ранее [2], синтезирована сподуменная керамика для изготовления изделий методом шликерного литья. В качестве исходных компонентов использовали просяновский каолин КН-83 (ГОСТ 21286–82), огнеупорную глину “Керамик-Веско” (ГОСТ 9169–75), кварцевый песок марки ОВС-020-В (ГОСТ 7031–75), тех-

нический глинозем ГК-2 (ГОСТ 6912–87), карбонат лития (ТУ 95.1951–89).

Керамические материалы оптимальных составов (16 и 21), полученные при температуре обжига 1100 и 1200°C , характеризуются следующими физико-техническими свойствами соответственно: ТКЛР составляет $(10,0 \dots 11,5) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ и $(2,6 \dots 4,1) \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, огневая усадка находится в интервале 0 – 0,1 и 0,3 – 0,4 %, водопоглощение — 20,6 – 26,1 и 14,1 – 22,3 %, механическая прочность при изгибе — 21 – 22 и 22 – 26 МПа.

Как видно из приведенных характеристик, разработанные термостойкие керамические материалы на основе сподумена имеют высокое водопоглощение. Поэтому проблема активизации процесса спекания в данной системе остается весьма актуальной. Предполагается получение материалов с более плотной структурой, что обусловит повышение механической прочности, увеличит термическую стойкость изделий, продлит срок их службы, что особенно важно в связи с расширением использования посудомоечных машин.

Один из эффективных способов влияния на структуру и свойства 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.

Повышению степени спекания сподуменовой керамики с помощью различных минерализаторов посвящены работы многих исследователей: пат. 5962351 США, а. с. 899507 СССР, а. с. 977436 СССР, а. с. 1301819 СССР, а. с. 409998 СССР, [3 – 6]. Среди таких минерализаторов фриттованные литийсодержащие стекла, апатит, BaCO_3 , LiF , BaO , ZnO , P_2O_5 , Fe_2O_3 и др.

Результаты этих работ нередко противоречивы в части влияния химического состава образующегося расплава и температурной зависимости его вязкости на процесс спекания и образования кристаллических фаз. Кроме того, как правило, при снижении температуры синтеза сподуменовых материалов существенно ухудшаются некоторые термические и другие свойства. Помимо этого большинство известных добавок относится к токсичным соединениям и их применение сопряжено с определенной опасностью для здоровья человека.

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

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

В целях интенсификации процессов спекания термостойкой керамики B_2O_3 вводили Colemanитом, поставляемым фирмой Eti Mine Works G. M (Турция) и характеризующимся следующим химическим составом, %*: 5,66 SiO_2 ; 36,54 B_2O_3 ; 0,35 Al_2O_3 ; 23,49 CaO; 2,61 MgO; 0,30 Na_2O ; 0,07 Fe_2O_3 ; 30,98 п.п.

Колеманит — водный борат кальция $Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$, в кристаллической структуре которого присутствуют сложные цепочки из тетраэдров $B(O, OH)_4$ и треугольников BO_3 , связанные в трехмерную структуру через ионы Ca^{2+} и буферные молекулы H_2O . Колеманит кристаллизуется в моноклинной системе, образуя короткостолбчатые или дипирамидального облика бесцветные кристаллы, а также сплошные мелкозернистые массы. Твердость по минералогической шкале Мооса 4–4,5; плотность 2440–2450 кг/м³.

Исследование влияния Colemanита на спекание, свойства и структуру термостойкой керамики проводили при его содержании от 1,0 до 7,0 % с шагом варьирования 1,0 %.

Опытные массы изготавливали по шликерной технологии методом совместного мокрого помола всех составляющих до остатка на сите № 0063K в количестве 1–2 %. Влажность шликера после помола составляла 42–45 %. Для обеспечения требуемых литьевых характеристик в состав шликера вводили

комплексный электролит в количестве 0,53–0,56 % сверх 100 %, включающий кальцинированную соду, жидкое натриевое стекло и углещелочной реагент. Литье изделий проводили в гипсовые формы сливным способом. Сушили полуфабрикаты в естественных условиях до остаточной влажности не более 0,5 %. Высушенные изделия подвергали обжигу в электрических печах периодического действия при температурах 1100 и 1200 °С, выдерживали при конечной температуре 1 ч для завершения физико-химических процессов, происходящих при спекании масс. Общая продолжительность обжига, включая охлаждение, составляла 10 ч.

Степень спекания опытных керамических образцов оценивали по значениям огневой усадки, водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости.

При введении добавки Colemanита усадка, как главный критерий уплотнения, равномерно повышается, что свидетельствует о постепенном увеличении количества стеклофазы и повышении степени спекания керамики. Так, при температуре обжига 1100 °С огневая усадка образцов составляет 0–0,1 % для материалов без добавок, при добавке 7 % — 2,4–2,8 %, а при 1200 °С усадка образцов с 7 % Colemanита достигает значений 8,8–9,0 %.

Наблюдается корреляция влияния добавки и на другие свойства образцов. При температуре обжига 1100 °С по мере увеличения количества вводимого Colemanита в образцах происходит плавное уменьшение водопоглощения, пористости и повышение плотности. Для керамических образцов, содержащих Colemanит в количестве 5 %, водопоглощение снижается до 18,4–18,9 %, кажущаяся плотность увеличивается до 1610–1640 кг/м³. При повышении содержания Colemanита до 7 % наблюдается дальнейшее уменьшение водопоглощения до 11,3–18,0 %, соответственно изменяется и кажущаяся плотность, значения которой увеличиваются до 1660–1710 кг/м³.

Процессы уплотнения структуры в материалах активно начинают развиваться только при температуре 1200 °С, когда происходит значительное повышение 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. Введение 5 % Colemanита позволяет добиться снижения водопоглощения до 4,3–5,0 % при повышении кажущейся плотности до 1770–1850 кг/м³. Минимальные значения водопоглощения получены при введении 7 % Colemanита и составляют 0,7–1,7 % при росте кажущейся плотности в 1,2 раза.

* Здесь и далее массовое содержание.

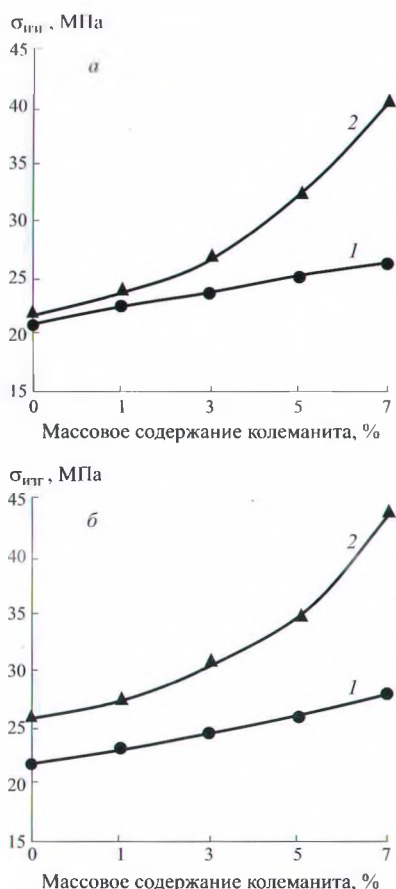


Рис. 1. Зависимость прочности образцов при изгибе $\sigma_{изг}$ на основе составов 16 (а) и 21 (б) от содержания колеманита 1 и 2 — температура обжига 1100 и 1200 °С соответственно

Результаты измерений прочности при изгибе керамики в присутствии добавки колеманита приведены на рис. 1. Невысокие значения прочности полученной керамики обусловлены наличием пористости в материале и связаны со способом формования керамической массы (шликерное литье в пористые формы), заведомо не обеспечивающим достаточно плотную упаковку частиц.

Минимальной прочностью обладают образцы, не содержащие добавок. Увеличение количества колеманита в шихте приводит к повышению прочностной характеристики образцов синтезируемого материала. Прочность керамики также возрастает и с увеличением температуры спекания от 1100 до 1200 °С в среднем на 50–60 %. Наибольшие показатели прочности характерны для образцов с 7 % колеманита при температуре спекания 1200 °С и составляют 41–44 МПа.

Как известно, термостойкость материала — комплексная характеристика, зависящая от многих факторов. Анализ критериев термостойкости керамики показывает, что наиболее существенное влияние на этот показатель оказывают 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

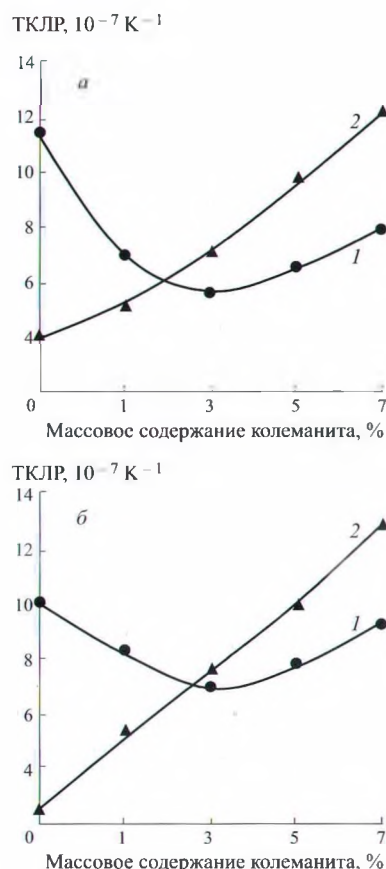


Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов на основе составов 16 (а) и 21 (б) от содержания колеманита 1 и 2 — температура обжига 1100 и 1200 °С соответственно

факторы. Большое значение имеет характер структуры материала, от которой зависит скорость образования и распространения термических трещин [7].

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, которые, в свою очередь, определяются степенью и характером спекания [8].

Исследование взаимосвязи ТКЛР опытных образцов от количества вводимой добавки и температуры синтеза показало сложную зависимость от указанных факторов (рис. 2). При введении колеманита значения ТКЛР материалов изменяются в пределах от $5,3 \cdot 10^{-7}$ до $12,9 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ в зависимости от состава.

При температуре обжига 1100 °С и содержании колеманита в составе массы 1–3 % 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 °С значения ТКЛР образцов возрастают пропорционально количеству введенного колеманита, этому способствует как снижение доли β -сподумена, так и обогащение стеклофазы катионами кальция.

Изучение термостойкости синтезированной керамики подтвердило ее высокую стойкость к термическому удару. Образцы нагревали до 800 °С, выдерживали в печи в течение 30 мин и затем погружали в сосуд с проточной водой, имеющей температуру 10 °С. Исследования показали, что изменения цвета, формы, размеров образцов и появления трещин не происходило, керамические образцы выдержали 100 циклов нагрева и охлаждения без разрушения материала.

Высокая стойкость к термоударам литийсодержащих минералов связана с анизотропией термического расширения, характерной для соединений, обладающих винтовой осью симметрии, в направлении которой происходит расширение или сжатие при нагревании. В процессе нагревания кристаллов, характеризующихся анизотропией термического расширения, происходит непрерывное изменение углов между направлениями химических связей, а также изменение межатомных расстояний в решетке, которое не сопровождается образованием новых элементов симметрии в структуре материала.

В β -сподумене, как известно [1], спиральные цепи из кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров располагаются в решетке вокруг винтовой оси симметрии четвертого порядка. При комнатной температуре в решетке с такой структурой существуют значительные напряжения. В процессе нагревания расположение тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$ изменяется таким образом, что параметр элементарной ячейки “a” уменьшается, а параметр “c” возрастает. Характер изменения спиральных цепей из кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в структуре β -сподумена можно сравнить с поведением спиральной пружины, подвергаемой деформации.

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

Кривые изменения интенсивностей рентгеновских рефлексов свидетельствуют о том, что в наибольшем количестве в образцах присутствует сподуменовая составляющая, наличие кварцсодержащей фазы незначительно. При повышении температуры обжига до 1200 °С содержание сподуменовой фазы заметно возрастает при одновременном уменьшении количества кристаллического кварца, что, несомненно, сказывается на термическом расширении керамики, которое достигает минимального значения.

Интенсивность дифракционных максимумов β -сподумена в образцах, синтезированных при

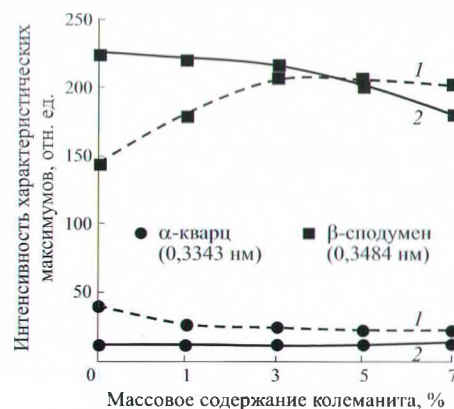


Рис. 3. Относительная интенсивность выделения кристаллических фаз образцов на основе состава 21 от содержания колеманита
1 и 2 — температура обжига 1100 и 1200 °С соответственно

1200 °С, при введении колеманита несколько снижается по сравнению с керамикой исходного состава.

Различия в значениях физико-технических характеристик образцов при введении колеманита связаны с особенностями структуры этих материалов. Микроструктура образцов, синтезированных при температуре 1200 °С, 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, тесным взаимодействием жидкой фазы с кристаллами. Расплав заполняет межзерновые пустоты при интенсивном спекании керамического черепка и способствует тем самым повышению физико-механических свойств материала.

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

Таким образом, установлено, что для интенсификации процессов спекания и формирования более плотной структуры керамики наиболее эффективным является введение колеманита в количестве 5 – 7 %.

В результате проведенного исследования получена сподуменовая керамика с ТКЛР $(9,8 \dots 12,9) \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, термостойкостью более 100 теплосмен (800 °С – вода), водопоглощением 0,7 – 5,0 % и механической прочностью при изгибе 33 – 44 МПа, обеспечиваемыми при температуре обжига 1200 °С. Комплекс приведенных физико-химических свойств синтезированной термостойкой сподуменовой керамики

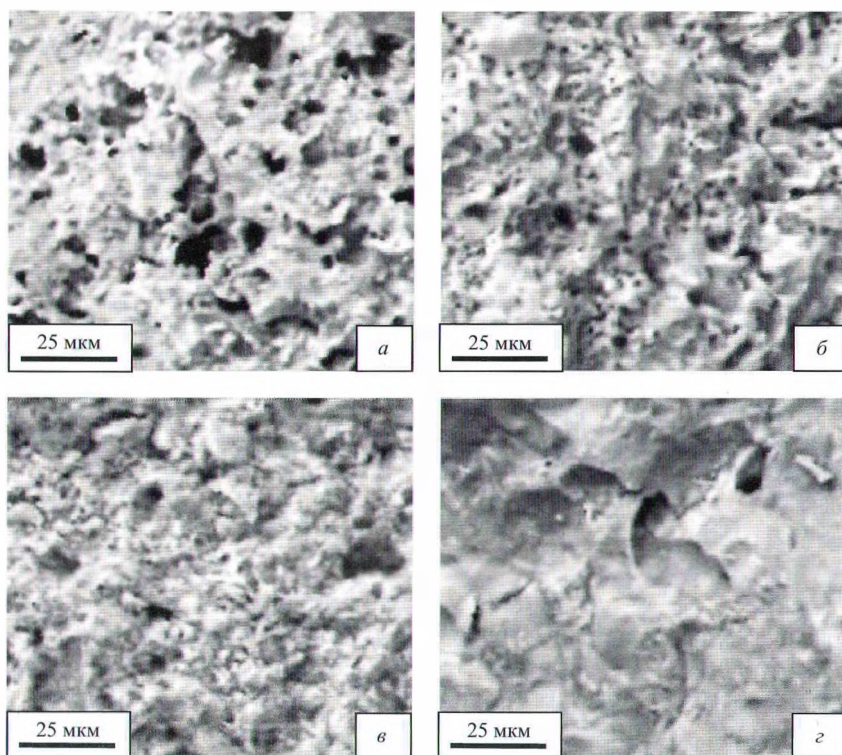


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки скола образцов керамики на основе состава 21, обожженных при 1200 °С, с различным содержанием колеманита: без колеманита (а); 3 % (б); 5 % (в); 7 % (г)

позволяет рекомендовать ее для производства изделий хозяйственного назначения, работающих в условиях резких температурных перепадов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масленникова Г. Н., Мамаладзе Р. А., Мидзуба С. О. Керамические материалы. М.: Стройиздат, 1991. 320 с.
2. Кичкайло О. В., Левицкий И. А. Особенности структуры и свойств сподуменовых керамики, полученной методом шликерного литья // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 11. С. 34 – 38.
3. Гаврикова Л. П., Масленникова Г. Н., Мороз И. Х. Сподуменная керамика с добавкой апатита // Стекло и керамика. 1980. № 5. С. 26 – 27.
Gavrikova L. V., Maslennikova G. N., Moroz I. Kh. Spodumene ceramics with apatite additions // Glass and Ceram. 1980. V. 37. № 5. P. 258 – 260.
4. Wang Moo-Chin, et al. Effect of LiF addition on the sintering of β -spodumene precursor powders // J. Ceram. Soc. Jap. 2002. V. 72. № 1279. P. 149 – 154.
5. Wang Moo-Chin et al. A sintering study on the β -spodumene-based glass ceramics prepared from gel-derived precursor powders with LiF additive // Met. and Mater. 2002. V. 33. № 1. P. 171 – 181.
6. Соколова Э. А. Влияние добавок ВаО и ZnO на физико-технические свойства литийсодержащей керамики // Вопросы экономики и организации химической и металлургической промышленности: науч. тр. МИЭИ. 1970. Вып. 45. С. 104 – 111.
7. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1982. 208 с.
8. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.

Вниманию зарубежных подписчиков журнала “Стекло и керамика”

Подписка журнала (на русском языке) за рубежом оформляется через фирмы-партнеры ЗАО “МК – Периодика” или непосредственно в ЗАО “МК-Периодика” по адресу:

11524, Москва, ул. Электродная, 10, ЗАО “МК-Периодика”

Тел.: (495) 672-70-12, 672-70-42

Факс: (495) 306-37-57

E-mail: info@periodicals.ru

Internet: http://www.periodicals.ru

To effect subscription it is necessary to address to one of the partners of JSC “Mezhdunarodnaya kniga – Periodica” in your country or to JSC “MK-Periodica” directly.

Address: Russia, 11524 Moscow; 10, Elektrodная Street, JSC “MK-Periodica”

Tel.: (495) 672-70-12, 672-70-42

Fax: (495) 306-37-57

E-mail: info@periodicals.ru

Internet: http://www.periodicals.ru