

УДК 666.3-13

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

© О.В. Кичкайло, д-р техн. наук И.А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь



Кичкайло О.В.
младший научный сотрудник



Левицкий И.А.
заведующий кафедрой, профессор

Приведены результаты исследования по созданию термостойких керамических материалов на основе литийалюмосиликатной системы, полученных методом шликерного литья. Рассмотрены особенности формирования структуры термостойкой керамики во взаимосвязи с физико-химическими свойствами, фазовым составом и температурой обжига изделий.

Ключевые слова: литийалюмосиликатная система, термостойкая керамика, шликерное литье, фазообразование, структура.

The results of research on the development of heat-resistant ceramic materials on the bases of lithium aluminum silicate system obtained by slip casting were shown. Features of formation of refractory ceramics structure in the relationship to the physico-chemical properties, phase compositions and the firing temperature were reviewed.

Keywords: lithium aluminum silicate system, heat-resistant ceramic, slip casting, phase formation, structure.

Введение

Получение керамических материалов, имеющих высокую термостойкость, представляет собой актуальную задачу. В настоящее время в новых отраслях высокотемпературной техники применяется большое количество разнообразных конструкционных материалов, способных работать в условиях резких температурных перепадов и термоудара, не разрушаясь при этом и сохраняя высокие показатели свойств.

К числу таких материалов относится литийсодержащая керамика. Предпосылкой получения термостойких материалов является образование в ней таких кристаллических фаз, как эвкрипит ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), сподумен ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) и петалит ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$), обладающих при 1200°C следующими температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР), K^{-1} : $-9,0 \cdot 10^{-6}$, $9,0 \cdot 10^{-6}$ и $3,0 \cdot 10^{-6}$ соответственно [1]. Благодаря малому термическому расширению указанных фаз керамические материалы, синтезированные на их основе, обладают исключительно высокой термостойкостью.

Однако, как показал анализ отечественной и зарубежной литературы, известные работы в данном направлении основываются на использовании методов полусухого, пластического формования, а также литья на термопластических связках, не

способных обеспечить получение крупногабаритных изделий сложного профиля. Кроме этого, свойства материалов в значительной мере зависят от способа изготовления образцов, что объясняется различием в структуре и фазовом составе синтезированной керамики.

Многообразие факторов, определяющих фазообразование, структуру и свойства материалов, не позволяет в настоящее время точно прогнозировать свойства термостойкой керамики на основании ее химического состава. Поэтому проблемы, связанные с созданием высокотермостойких материалов и получение их по шликерной технологии являются важными и актуальными.

Методика эксперимента и исходные материалы

Исследования проводились на основе литийалюмосиликатной системы вдоль линии составов кристаллических фаз эвкрипит, сподумена и петалита. Изученная область, приведенная на рис. 1, включала, %*: 2,5–12,5 Li_2O ; 12,5–47,5 Al_2O_3 ; 50–80 SiO_2 .

В качестве исходных компонентов использовались просьяновский каолин КС-1 (ТУ У 21-533–2001), огнеупорная глина

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

«Керамик-Веско» (ТУ У 14.2-00282049-003—2007), кварцевый песок марки ВС-050—1 (ГОСТ 22551—77), технический глинозем Г-0 (ГОСТ 30559—98) и карбонат лития марки ЛУ-1 (ТУ 6-09-37228—89).

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 литейных характеристик в состав шликера вводился комплексный электролит, включающий кальцинированную соду, жидкое натриевое стекло и углещелочной реагент. Лабораторные испытания показали, что исследуемые массы имели следующие литейные характеристики: текучесть шликера после выстаивания в течение 30 с составляла 7,4—8,6 с; после выстаивания в течение 30 мин — 12,4—14 с. Коэффициент загустеваемости для оптимальных составов масс находился в интервале 1,62—1,67.

Литье изделий производилось в гипсовые формы сливным способом. Длительность набора черепка и толщина отливки зависела от вида и сложности изделий и составляла от 20 до 45 мин. 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—1200 °С. Выдержка при конечной температуре составляла 1 ч для завершения физико-химических процессов, протекающих при спекании масс. Общая продолжительность обжига, включая охлаждение, составила 10 ч.

В работе использовались стандартные методы физико-химического анализа: дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА) и электронную микроскопию (ЭМ). ДТА исходных порошковых смесей проводился в диапазоне температур от 25 до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин на приборе TA-4000 (Mettler Toledo, Швейцария). РФА осуществлялся на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дифрактограммы расшифровывались с помощью программы Match и картотеки ASTM. Определение количественного фазового состава осуществлялось рентгенофазовым анализом с последующей обработкой дифрактограмм с помо-

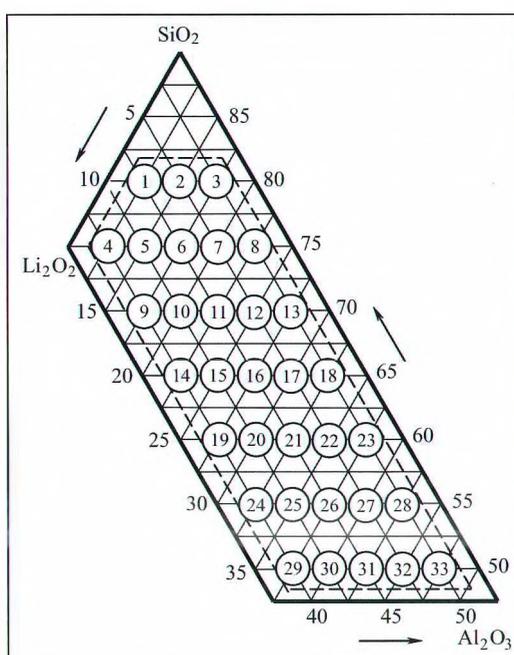


Рис. 1. Составы керамических масс

щью специализированного программного обеспечения EVA и Match с использованием корундовых чисел I/I_c по методу Чанга [2]. Изучение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) проводилось с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP (версия 3.12) на основе данных рентгенофазовой дифракции. Точность расчета параметров составляла 0,0001 нм. Микроструктуру синтезированных материалов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (JEOL Ltd., Япония).

Водопоглощение, кажущаяся плотность и общая пористость синтезированных материалов определялись по методике ГОСТ 24468—80. Прочность при сжатии измерялась по ГОСТ 4071.2—94 (ИСО 8895—86) на образцах цилиндрической формы диаметром 50 мм и высотой 50 мм, отклонения в размерах не превышали ± 2 мм. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в температурном диапазоне 20—400 °С определялся с помощью электронного dilatометра DIL 402PC (NETCH, Германия) на образцах размером 5×5×50 мм.

Экспериментальная часть

Визуальная оценка качества обожженных изделий показала, что все образцы характеризуются равномерной окраской от бело-молочной до светло-оранжевой цветовой гаммы. Качество обожженных материалов удовлетворительное. Дефекты поверхности (вспучивание, деформация, коробление) отсутствовали за исключением

образцов составов масс 4, 5, 9 и 14, обожженных при температуре 1100 и 1200 °С. Склонность этих керамических изделий к деформации объясняется большим количеством образующейся при термообработке стекловидной фазы (содержание оксида лития составляло 12,5 %), ее малой вязкостью и повышенной реакционной способностью, что, вероятно, и вызвало деформацию образцов.

Синтезированные керамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами: усадка, % — 2–6 и 4–10; водопоглощение — 2,1–31,0 и 1,9–26,8; открытая пористость — 3,5–42,5 и 3,4–42,0, кажущаяся плотность, кг/м³ — 1353–1899 и 1479–2088; механическая прочность при сжатии, МПа — 26,9–53,7 и 37,3–73,7; термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), К⁻¹ — (0,4–4,97) · 10⁻⁶ и (-0,72–4,21) · 10⁻⁶ при температуре обжига 1100 и 1200 °С соответственно.

На основании экспериментальных данных по результатам математической обработки построены линии равных значений водопоглощения, ТКЛР и механической прочности при сжатии, приведенные на рис. 2–4.

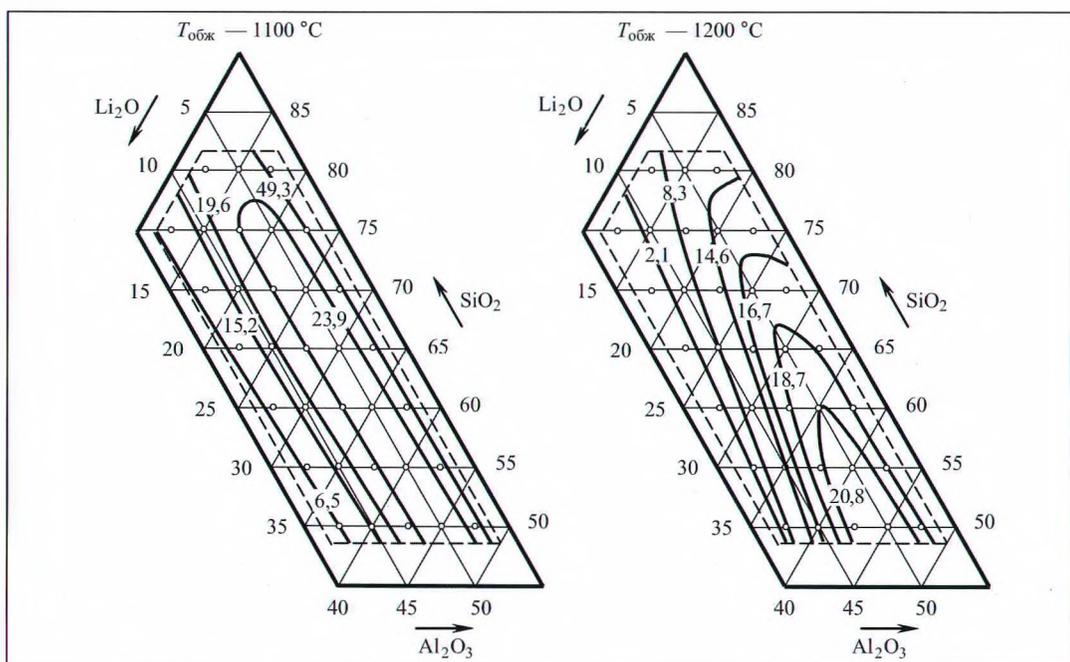
Анализ полученных диаграмм «состав—свойство» показывает, что степень спекания образцов в исследуемой системе различна и зависит как от условий обжига, так и от содержания и соотношения компонентов массы и определяется главным образом фазовым составом. При этом

можно отметить, что ход зависимостей аналогичен для образцов, обожженных при температуре 1100 и 1200 °С.

Установлено, что спекание исследуемой керамики происходит в отсутствие значительных количеств расплава, при этом решающую роль играет карбонат лития и используемая высокодисперсная глина, в которой сосредоточено основное количество примесей, способствующих образованию уже на ранних стадиях обжига некоторого количества жидкости за счет эвтектических расплавов. С увеличением количества вводимого оксида лития водопоглощение и пористость образцов падает и при содержании 12,5 % Li₂O достигает минимальных значений. При повышении температуры до 1200 °С активизируются диффузионные процессы переноса вещества, увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость, повышается проникающая способность в поры спекаемого материала жидкой фазы, что обеспечивает уплотнение материала, снижение пористости и водопоглощения обжигаемой керамики.

Термическую стойкость керамических материалов определяет в значительной степени величина их температурного коэффициента линейного расширения. Проведенные dilatометрические исследования показали, что значения ТКЛР исследуемых образцов изменяются в широких пределах от -0,72 · 10⁻⁶ до 4,21 · 10⁻⁶ К⁻¹. Экспериментально установлено, что ТКЛР определяется фазовым составом синтезирован-

Рис. 2. Линии и области равных значений водопоглощения (В, %) синтезированных керамических материалов



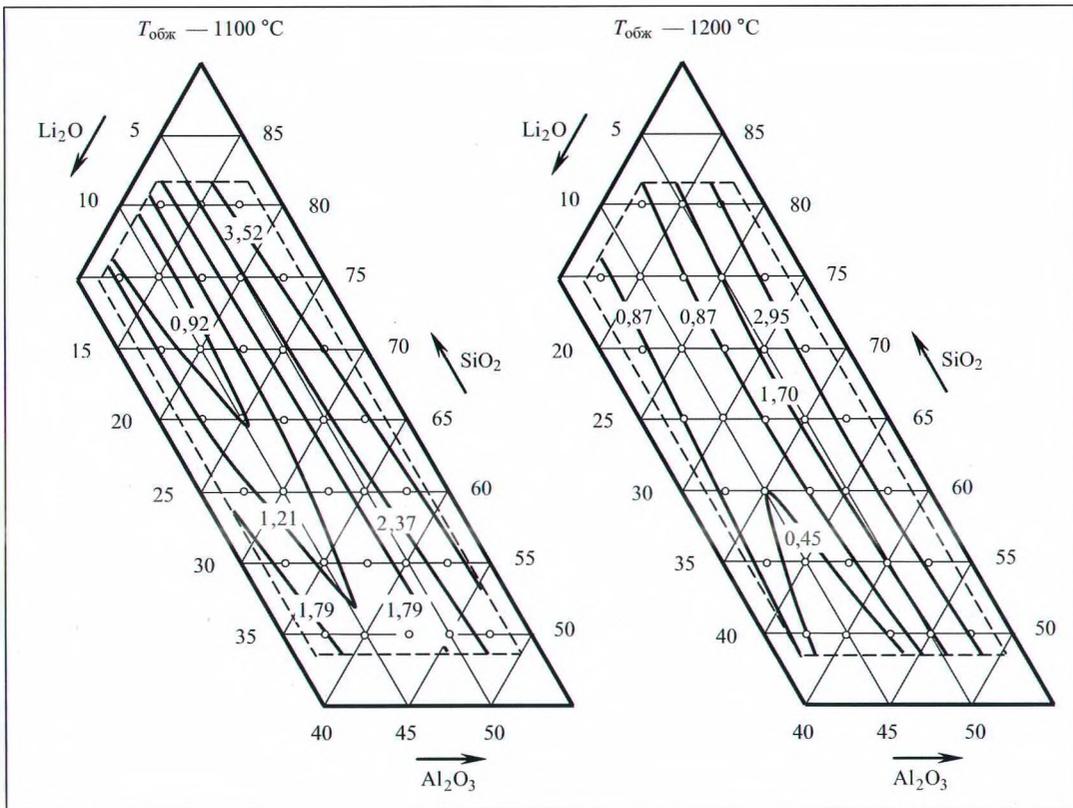


Рис. 3. Линии и области равных значений ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$) синтезированных керамических материалов

ной керамики, содержанием и соотношением кристаллической, стекловидной и аморфизированной фаз.

Значения ТКЛР керамических материалов полиминерального состава в значительной мере определяются коэффициен-

том расширения основных кристаллических фаз, слагающих материал. Кроме этого, вклад той или иной кристаллической фазы в тепловое расширение керамики изменяется, если она образует твердый раствор с другой кристаллической фазой.

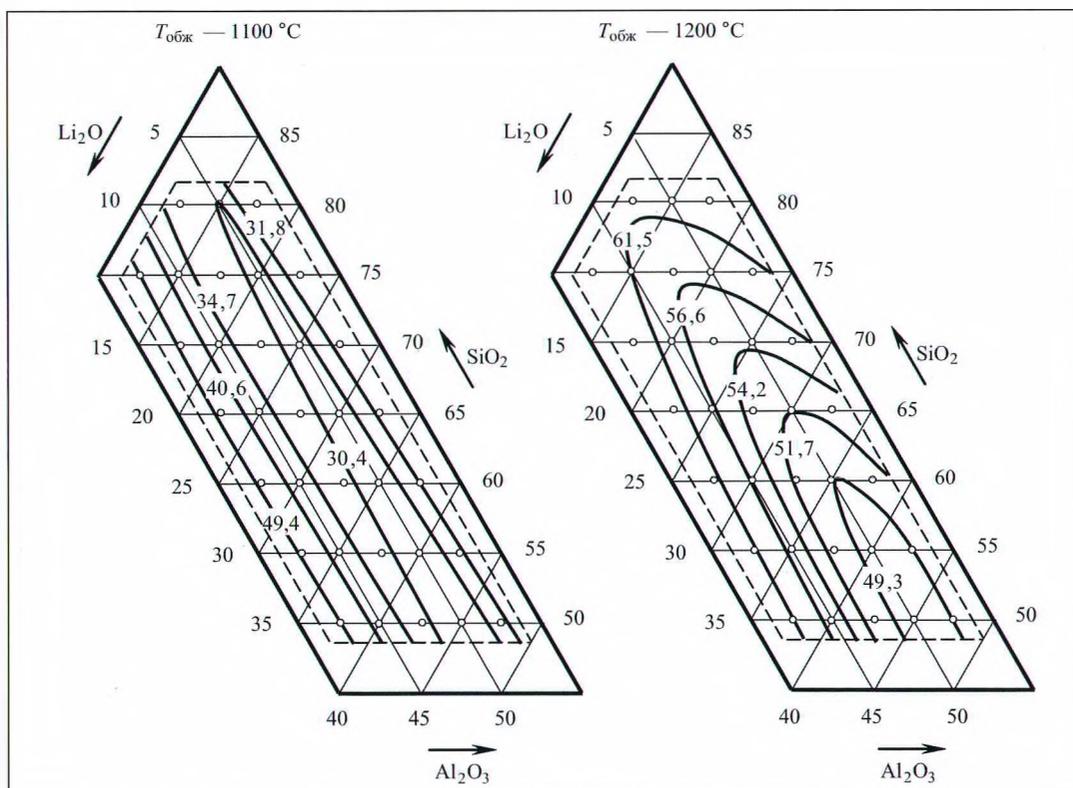


Рис. 4. Линии и области равных значений механической прочности при сжатии ($\sigma_{сж}, \text{МПа}$) синтезированных керамических материалов

Формирование твердых растворов связано с нарушением симметрии кристаллической решетки, в связи с чем такие материалы имеют более низкие значения ТКЛР по сравнению с исходными минералами. В изученной области составов наименьшими значениями ТКЛР, составляющими от $0,39 \cdot 10^{-6}$ до $1,30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и от $-0,72 \cdot 10^{-6}$ до $1,22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ обладают образцы керамики, обожженные при 1100 и 1200 °С соответственно, отвечающие области составов, %: 7,5–10,0 Li_2O ; 25–37,5 Al_2O_3 ; 55,0–65,0 SiO_2 .

Механическая прочность при сжатии материалов, полученных на основе масс исследуемой системы и обожженных при температуре 1100 °С, находилась в пределах 26,9–53,7 МПа. Максимальные значения прочности при сжатии характерны для образцов с минимальными значениями водопоглощения и пористости при максимальной плотности. С увеличением температуры термообработки до 1200 °С наблюдалось закономерное повышение механической прочности материалов при сжатии от 37,3 до 73,7 МПа, что обусловлено интенсификацией процессов образования кристаллических фаз, обеспечивающих высокие физико-химические свойства, а также увеличением количества образующегося при термообработке расплава, который способствовал заполнению пор, цементированию керамической матрицы образцов и формированию более плотной структуры синтезированной керамики.

Исследования термической стойкости образцов показали, что количество термоциклов (800–20) °С, выдержанных образцами до появления видимых невооруженным глазом трещин, составляет более 100.

Целенаправленный синтез термостойких материалов и разработка технологии их получения не могут осуществляться без идентификации образующихся фаз. Увеличение количества тех или иных кристаллических фаз в керамических материалах, их сочетание со стекловидными и газовыми составляющими, распределение в структуре в значительной степени определяют свойства изделий. Кроме этого, на свойства керамических изделий оказывают влияние характер фазовых превращений, последовательность образования кристаллических фаз, а также источники их образования.

На рис. 5 приведены термограммы масс составов 1, 11, 21, 31, характеризующихся постоянным содержанием Li_2O 7,5 %, из которых видно, что для исследуемых сырьевых композиций характерна близость термических эффектов.

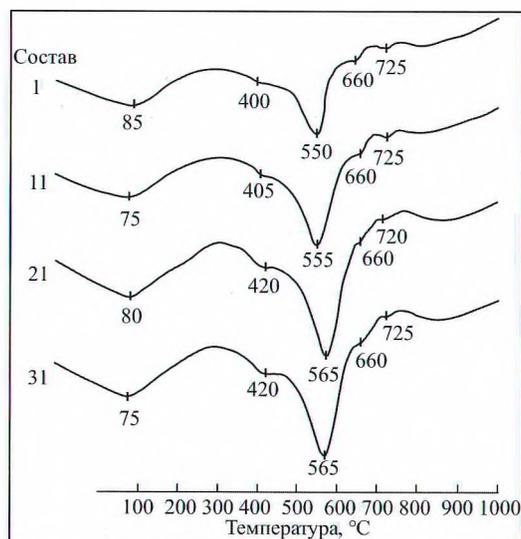
Так, на термограммах опытных масс в интервале температур 50–320 °С с минимумом при 75–85 °С отмечается эндоэффект, обусловленный удалением гигроскопической влаги, сорбированной глинистыми минералами. Потери массы при этом находятся в пределах 1,0–1,5 %.

Двойной эндотермический эффект с минимумами при 400–420 °С и 550–565 °С сопровождается значительным изменением массы в пределах 8,0–15,5 % и связан с выделением конституционной воды и разрушением структуры глинистых составляющих, а также с модификационным переходом кварца. Площадь эндотермического эффекта и его глубина свидетельствуют о довольно интенсивном протекании указанных процессов, причем при увеличении количества каолина в составе масс данный процесс происходит более активно.

Дифференциально-термический анализ показал наличие двух эндоэффектов в области температур 630–680 °С и 680–780 °С с минимумами при 660 °С и 720–725 °С, которые, по нашему мнению, характеризуют процесс плавления и диссоциации углекислого лития, разложение примесных карбонатов в глинистых материалах. В данном температурном интервале возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия. Суммарная потеря массы при всех эндотермических эффектах составляет от 11 до 19 %.

Результаты анализа фазового состава сечения исследуемой системы представлены на рис. 6. Крупными символами обозначены

Рис. 5. Термограммы исследуемых масс



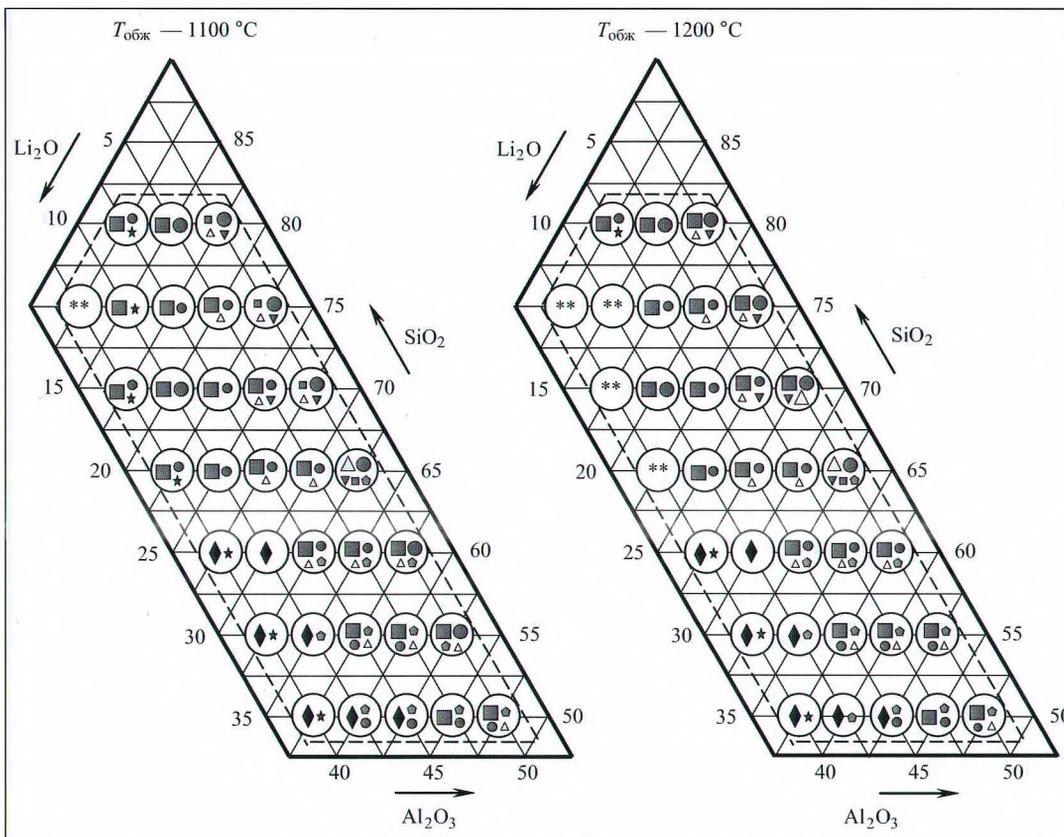


Рис. 6. Фазовый состав синтезированных керамических материалов:
 ■ — β -сподумен;
 ◆ — β -эвкрипитит;
 ● — α -кварц;
 ▲ — муллит;
 ★ — метасиликат лития;
 ● — корунд;
 ▼ — кристобалит
 (** — пережог; большой значок — основная фаза; малый — сопутствующая)

основные кристаллические фазы, а мелкими — сопутствующие. Как видно из приведенных данных, опытные образцы полиминеральны. Фазовый состав представлен твердыми растворами β -сподуменного и β -эвкрипититового типов, о наличии которых можно судить по смещению межплоскостных расстояний от эталонных, а также муллитом и метасиликатом лития. Оксид кремния присутствует в формах α -кварца и β -кристобалита, глинозем сохраняет исходную структуру α -корунда.

Анализ представленных данных показывает, что при повышении температуры обжига образцов с 1100 до 1200 °C качественный состав керамики не претерпевает значительных изменений, однако меняется количественное содержание кристаллических фаз, что подтверждается изменением интенсивности соответствующих дифракционных максимумов на рентгенограммах. Зависимости относительной интенсивности рентгеновских рефлексов кристаллических фаз синтезированных керамических материалов при содержании оксида лития в количестве 2,5; 7,5 и 12,5 % и температуре обжига 1100 и 1200 °C показаны на рис. 9.

Установлено, что содержание оксида лития является определяющим фактором в фазообразовании исследованных кера-

мических материалов, влияющим на образование литийсодержащих кристаллических фаз с низкими значениями ТКЛР, что обеспечивает высокую термостойкость изделий.

Так, образование β -сподумена наблюдается уже при содержании 2,5 % Li_2O , о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах интенсивных дифракционных максимумов, характеризующихся межплоскостными расстояниями 0,455; 0,348; 0,188 и 0,164 нм. При снижении содержания оксида кремния с 80 до 50 % наблюдается уменьшение дифракционных максимумов, характерных для α -кварца, при этом интенсивность выделения β -сподумена остается приблизительно одинаковой. Причем при повышении температуры термообработки образцов от 1100 до 1200 °C происходит более активная кристаллизация указанной литийалюмосиликатной фазы.

Установлено, что содержания оксида лития 2,5 % недостаточно для формирования β -сподумена в существенных количествах, при этом избыток Al_2O_3 и SiO_2 расходуется на формирование муллита и α -кварца. Причем при содержании оксида кремния в количестве 60–80 % отмечается образование кристобалита, оказывающего

негативное влияние на термостойкость керамики. Термический коэффициент линейного расширения кристобалита в интервале 20–600 °С составляет $27,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]. Кристобалит способствует формированию так называемой «рыхлой» структуры, вызывает образование микротрещин, ослабляющих керамический черепок.

Наиболее интенсивная кристаллизация литийалюмосиликатов в качестве основной фазы наблюдается в материалах с содержанием Li_2O в количестве 7,5–12,5 %, что подтверждается увеличением относительной интенсивности дифракционных максимумов данных фаз на рентгенограммах образцов. Причем, в исследуемом сечении системы, как видно из рис. 6, можно выделить две области: область формирования β -сподумена и область β -эвкриптита.

Анализ источников литературы [4] показывает, что от чистого SiO_2 до его содержания в количестве 64,6 % (состав β -сподумена) система имеет бинарный характер и состоит из полей кремнезема и твердых растворов β -сподуменового типа, а в пределах от 64,6 до 47,7 % SiO_2 (состав эвкриптита) система делится на поля твердых растворов сподумена и эвкриптита. При более низком содержании кремнезема система полностью теряет бинарный характер и в качестве продуктов кристаллизации наблюдается γ -глинозем и эвкриптитовые твердые растворы.

Так, кристаллизация β -эвкриптита отмечается в материалах, содержащих 7,5–12,5 % Li_2O и 50–60 % SiO_2 . Об этом свидетельствует заметное смещение рефлексов (нм) с 0,349 до 0,352 и с 0,189 до 0,191, исчезновение максимума рентгеновской дифракции 0,316 нм, а также значительное уменьшение рефлекса 0,389 нм (интенсивность 2 %) на рентгенограммах продуктов и является характерным различием между

β -эвкриптитовыми и β -сподуменовыми твердыми растворами [5]. Максимальных значений рефлексы, характерные для β -эвкриптита, достигают у материалов, обожженных при 1200 °С. Это свидетельствует о том, что повышение температуры термической обработки материалов не приводит к перекристаллизации и переходу β -эвкриптитовой структуры в β -сподуменовую.

Установлено, что при введении 12,5 % Li_2O в качестве сопутствующей фазы происходит образование метасиликата лития (Li_2SiO_3), содержание которого уменьшалось при снижении количества оксида кремния. Кроме того, общей закономерностью в сечении исследуемой системы является образование муллита в образцах при содержании 2,5–7,5 % Li_2O , интенсивность дифракционных максимумов которого повышается при увеличении температуры обжига до 1200 °С. Данные составы проектируются в поле кристаллизации муллита трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [4]. Муллит является огнеупорной и высокоплотной кристаллической фазой, обладает высокой механической прочностью и термической стойкостью, ТКЛР в интервале температур 20–1000 °С составляет $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]. Максимальное количество кристаллической фазы муллита отмечается в образцах на основе состава 18.

При содержании в образцах оксида алюминия в количестве 32,5–47,5 % в керамических материалах дополнительно диагностируется корунд, что связано с некоторым избытком оксида алюминия относительно стехиометрии. Корунд характеризуется сравнительно невысокой термостойкостью (ТКЛР в интервале температур 20–1000 °С составляет $(8,0-8,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), но эта фаза оказывает благоприятное влияние на механическую прочность, огнеупорность и химическую

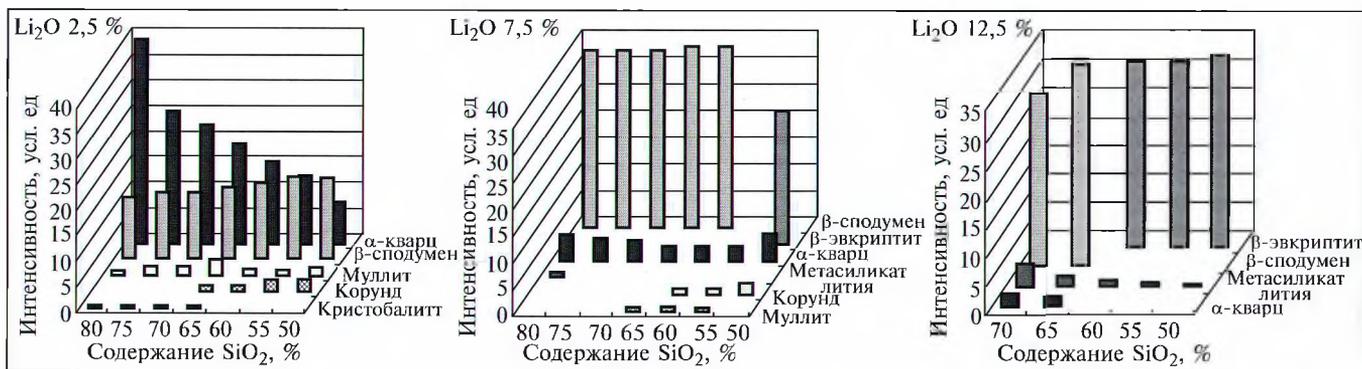


Рис. 7. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз в керамических образцах при температуре обжига 1100 °С

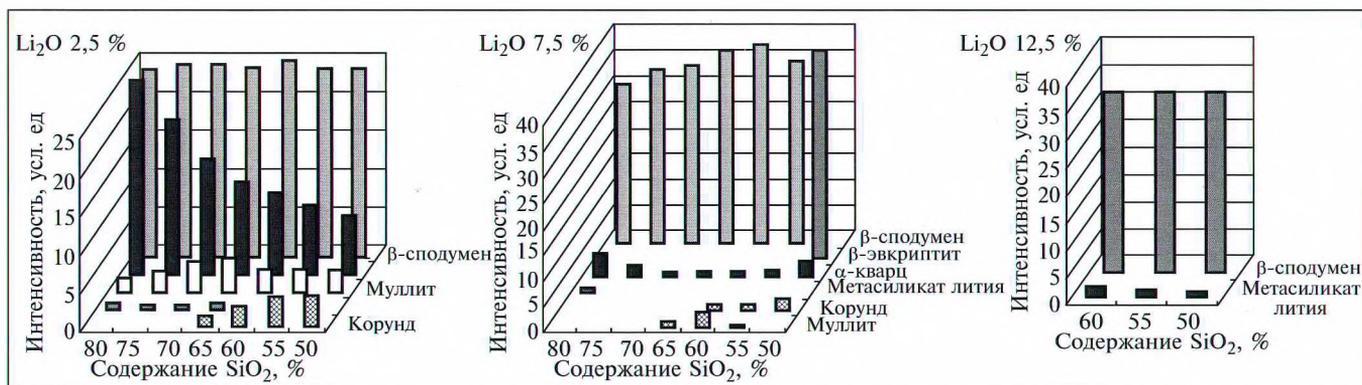


Рис. 8. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз в керамических образцах при температуре обжига 1200 °С

устойчивость керамики [6]. С увеличением температуры синтеза до 1200 °С область выделения корунда остается постоянной, то есть практически не расширяется. При этом, как видно из гистограмм (рис. 7–8), максимальное количество указанной кристаллической фазы образуется в материалах на основе составов 28, 31–33. Наличие непрореагировавшего Al_2O_3 в материалах, содержащих оксид алюминия в количестве более 32,5 %, очевидно, объясняется тем, что в этих составах он остается в избытке по сравнению с тем, что необходимо для образования кристаллических фаз эвкрипитита, сподумена и муллита.

Твердые растворы β -сподумена и кварца характеризуются стабильностью кристаллографической симметрии и симбатным изменением параметров решетки при изменении состава раствора.

Общая формула твердых растворов β -сподумена и кварца может быть представлена

в следующем виде: $Li_xAl_xSi_{1-x}O_2$. При $x = 0$ состав представляет собой SiO_2 в виде китита; при $x = 1/3$ – β -сподумена. Область устойчивости твердого раствора β -сподумена и кварца расположена между составами, содержащими SiO_2 в количестве от 62,3 до 82,0 %.

Для материалов с наиболее высоким комплексом физико-химических свойств, синтезированных при температуре 1200 °С, рассчитаны параметры элементарной ячейки. На основе которых по методике [5] в зависимости от содержания SiO_2 в β -сподуменовом твердом растворе установлена структурная формула образующейся кристаллической фазы (табл. 1).

Расчет параметров элементарной ячейки β -эвкрипититовых твердых растворов в материалах на основе составов 20, 25 и 31, синтезированных при температуре обжига 1200 °С, позволил отнести их к твердым растворам с низким содержанием SiO_2 (табл. 2).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки β -сподуменового твердого раствора ($T_{обж} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$)

Материал	Сингония	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a	$V, \text{ \AA}^3$	Расчетный состав твердого раствора	Содержание SiO_2 в твердом растворе
16	Тетрагональная	7,5138	9,0947	1,2104	513,454	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5,4SiO_2$	71,0
21		7,5223	9,0969	1,2093	514,754	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,7SiO_2$	68,2
26		7,5462	9,0809	1,2034	517,105	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3,8SiO_2$	63,2

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки β -эвкрипититового твердого раствора ($T_{обж} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$)

Материал	Сингония	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a	$V, \text{ \AA}^3$	Твердые растворы с низким содержанием SiO_2
20	Гексагональная	5,2421	10,9452	2,0879	260,478	
25		5,2489	10,9758	2,0911	261,878	
31		5,2459	10,9782	2,0927	261,640	

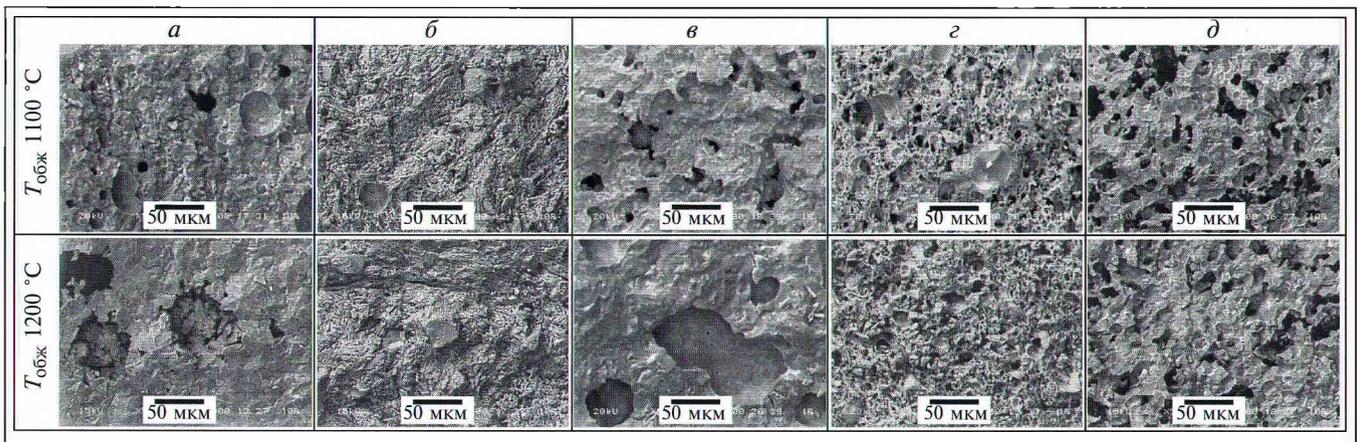


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения поверхности сколов образцов керамики: а — состав 1; б — 18; в — 20; г — 21; д — 25 (увеличение 500 раз)

На рис. 9 представлены электронно-микроскопические снимки с поверхности сколов синтезированных образцов составов 1, 18, 20, 21 и 25, отличающихся как физико-химическими свойствами, так и фазовым составом. Результаты количественного фазового состава указанных образцов приведены в табл. 3. Анализ микрофотографий свидетельствует о различии микроструктуры синтезированных материалов.

На рис. 9а приведены электронно-микроскопические снимки образцов керамики состава 1. При температуре обжига 1200 °С на электронно-микроскопических изображениях видны скопления кристаллов β-сподумена с размерами от 10 до 14 мкм. По данным РФА количество данной кристаллической фазы в материале составляет от 68 до 74 %. Зерна имеют

кристаллографически четкую огранку кристаллов и почти правильную форму тетрагональных дипирамид с размером граней до 8–10 мкм. По данным литературы [7], указанная форма кристаллов характерна для твердых растворов β-сподумена, формирующихся при кристаллизации из достаточно подвижного расплава. Известно [8], что внешний вид кристаллов зависит от условий кристаллизации. Так кристаллы, выделяющиеся из жидкого расплава, развиваются свободно, образуя правильной формы многогранники, характерные для данного вещества, являясь идиоморфными. Образование сростков и скопления отдельных кристаллов β-сподумена происходит непосредственно в углублениях и порах материала — на границе раздела фаз. Количество стеклофазы незначительно. На общем фоне поры, как

Таблица 3. Результаты количественного фазового состава материалов

Но- мер со- става	T _{обж} , °C	Содержание кристаллических фаз, %						
		β-споду- мен	β-зв- крипит	α-кварц	мета- силикат лития	муллит	корунд	кристо- балит
1	1100	68	—	26	6	—	—	—
	1200	74	—	16	10	—	—	—
18	1100	27	—	32	—	24	15	2
	1200	37	—	16	—	31	13	3
20	1100	—	100	—	—	—	—	—
	1200	—	100	—	—	—	—	—
21	1100	75	—	14	—	3	8	—
	1200	86	—	1	—	7	6	—
25	1100	—	94	—	—	—	6	—
	1200	—	96	—	—	—	4	—

правило, имеют почти сферическую форму и разобщены, т. е. замкнуты. Размер пор составляет от 30 до 110 мкм. Пористость образцов значительна, объем пор составляет 30–35 % исследуемой поверхности материала.

Микроструктура опытных материалов состава 18 существенно отличается от описанной выше, что связано с изменением фазового состава керамики. Она более однородная со спекшимися между собой зернами, уменьшено количество и размер пор (рис. 9 б). Основные элементы структуры представлены каркасом спутанно-волоконистых кристаллов муллита с агрегатами кварца и кристобалита. Муллит образует длинно-игольчатые, очень тонкие, часто изогнутые кристаллы, пронизывающие всю структуру материала. Оценка количественного содержания кристаллических фаз, выполненная по данным РФА, показывает, что максимальное содержание муллита в зависимости от температуры обжига в образцах состава 18 может достигать 24–31 %.

При температуре обжига 1100 °С микроструктура характеризуется значительным количеством кварца и кристобалита. Среди основной мелкозернистой массы наблюдаются близкие к призматическим по форме зерна кварца, величина которых достигает до 30 мкм. Материал характеризуется незначительной пористостью с преобладанием мелких пор, они преимущественно сферические, реже вытянутые, размером от 25 до 50 мкм.

Микроструктура данных образцов несколько изменяется при температуре спекания 1200 °С. Из снимков видно, что с ростом температуры термообработки структура уплотняется, пористость заметно снижается, размер пор при этом не превышает 30 мкм. Структура образца характеризуется наличием на основном фоне хаотично расположенных единичных зерен кварца и кристобалита, величина которых составляет от 10 до 30 мкм. Кристаллы представлены изометричными зернами без четкой их огранки.

Исследования показали, что структура материала состава 20 достаточно мелкозернистая и представляет собой сплошной блок кристаллических образований (рис. 9 в). При температуре спекания 1100 °С в структуре образцов имеются значительные количества различных по размерам (10–20 мкм) сообщающихся пор неправильной формы с неровными краями. При

увеличении температуры обжига до 1200 °С наблюдается объединение пор в более крупные. Подобная пористая структура в керамике может быть обусловлена процессами коалесценции и сфероидизации пор на последней стадии спекания. Размер пор в этом случае увеличивается до 100 мкм, они приобретают округлую или овальную форму.

Исследование образцов состава 21 показало, что основной кристаллической фазой материалов является β-сподуменовый твердый раствор (75–86 %). Методом электронной микроскопии установлено, что по сравнению с керамикой состава 1 в этом случае кристаллы β-сподумена теряют кристаллографически отчетливые очертания и представлены в виде мелких зерен без четкой их огранки (рис. 9 г). При этом происходит разрыхление структуры, керамика состоит из спеченных округлых частиц с большим количеством мелких пор различной формы и включениями волоконистых частиц, очевидно принадлежащих муллиту, содержание которого составляет 3–7 %. При температуре обжига 1200 °С общая пористость несколько сокращается, размер пор также уменьшается и составляет 10 мкм. Количество стекловидной фазы, которая могла бы сформироваться за счет примесей, содержащихся в глине и каолине, настолько незначительно, что обнаружить ее не представляется возможным.

На рис. 9 д представлены электронно-микроскопические снимки керамического материала состава 25 в зависимости от температуры спекания. Микроструктура материалов имеет вид спекшегося кристаллического массива, принадлежащего β-эвкрипиту, без четко выраженных границ зерен и характеризуется присутствием значительного количества вытянутых, часто сообщающихся пор, размер которых при температуре обжига 1100 °С составляет 50 мкм. Повышение температуры обжига до 1200 °С приводит к некоторому уменьшению пористости, а также величины пор до 20 мкм. Отмечены обособленные области с конгломератами мельчайших кристалликов зернистого строения, которые на основе анализа фазового состава керамики и внешней формы образующихся зерен [5] можно отнести к β-эвкрипиту. Размер отдельных неизометричных кристаллов составляет менее 1 мкм, величина конгломератов при этом достигает 15–20 мкм.

Выводы

В результате исследований установлена зависимость физико-химических свойств от химического и фазового состава синтезированной керамики на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Оптимальной для синтеза материалов с заданными свойствами является температура 1200°C , при этом требуемые кристаллические фазы выделяются в максимальном количестве, а образцы обладают высокими физико-химическими свойствами.

Проведенные исследования позволили выбрать область оптимальных составов масс (16, 20, 21, 25, 26 и 31), обеспечивающую получение керамических материалов с наиболее высоким комплексом физико-химических свойств, предъявляемым к термостойкой керамике (низкие значения ТКЛР, высокая термостойкость, механическая прочность и плотность). Образцы на основе указанных составов при температуре обжига 1200°C характеризуются следующими параметрами: водопоглощение 14,1–26,8 %, кажущаяся плотность 1494–1675 кг/м³, открытая пористость 22,9–40,2 %, ТКЛР от $-7,2 \cdot 10^{-6}$ до $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, механическая прочность при сжатии 37,3–60,9 МПа. Установленная область составов ограничивается содержанием оксидов, %: 7,5–10,0 Li_2O ; 27,5–42,5 Al_2O_3 ; 50,0–65,0 SiO_2 .

Комплекс вышеприведенных физико-химических свойств синтезированной тер-

мостойкой керамики позволяет рекомендовать ее для использования в отраслях промышленности и техники, сопряженных с применением термостойких деталей, работающих в условиях резких температурных перепадов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мидзуба С.О.* Керамические материалы. — М.: Стройиздат, 1991. — 320 с.
2. *Chung F.H.* Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis // *J. Appl. Cryst.*, 1974. — V. 7. — P. 519–525.
3. Химическая технология керамики / *Н.Т. Андрианов* и др.; под ред. *И.Я. Гузмана*. — М.: Стройматериалы, 2012. — 493 с.
4. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Тройные силикатные системы. — Л.: Наука, 1972. — 448 с.
5. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П.* Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. — Л.: Изд-во АН СССР, 1963. — 261 с.
6. *Балкевич В.Л.* Техническая керамика. — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с.
7. *Остроушко Ю.И., Бухшин П.И., Алексеева П.М.* Литий, его химия и технология. — М.: Атомиздат, 1960. — 199 с.
8. *Карякин Л.И.* Петрография огнеупоров. — Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. — 315 с.

В 2014 году Китай существенно замедлит рост выплавки стали

В 2014 г. китайские металлурги планируют нарастить выплавку углеродистой стали до 800 млн т, но темпы роста замедлятся до 2-3%.

Китай импортирует почти две трети от мировой морской торговли железной рудой, а ведущие горнодобывающие компании сделали серьезную ставку на растущий сырьевой спрос в «Поднебесной», наращивая свои мощности.

Однако официальный Пекин собирается бороться с перепроизводством в стальной отрасли, что уже привело к остановке роста мировых цен на железную руду и убыткам. Ожидается, что в следующем году темпы роста существенно замедлятся по сравнению с 2013 г.

Как отметил Чжан Чанфу, по итогам 2013 г. китайское производство углеродистой стали составит 782 млн т, что на 9% выше по сравнению с 2012 г.

Источник: Reuters