

УДК 666.3–1–183.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПОДУМеновой КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

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

УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск



Кичкайло О.В.
научный сотрудник



Левицкий И.А.
профессор, заведующий кафедрой
технологии стекла
и керамики

Проведены экспериментальные работы по разработке термостойких керамических материалов на основе литийалюмосиликатной системы, полученных методом шликерного литья в гипсовые формы. Исследованы процессы фазообразования в данной системе, в результате чего установлено, что кристаллическая составляющая образцов представлена β -сподуменом и его твердыми растворами с кварцем. Рассмотрены особенности формирования структуры сподуменовой керамики во взаимосвязи с физико-химическими свойствами и температурой обжига изделий.

Синтез и разработка керамических материалов, имеющих высокую термостойкость, является актуальной задачей. 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 таким материалам относится литий-содержащая керамика. Предпосылкой получения термостойких материалов является образование в ней таких кристаллических фаз, как эвкрипит ($\text{Li}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), сподумен ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$) и петалит ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$), обладающих при 1200 °С следующими температурными коэффициентами ли-

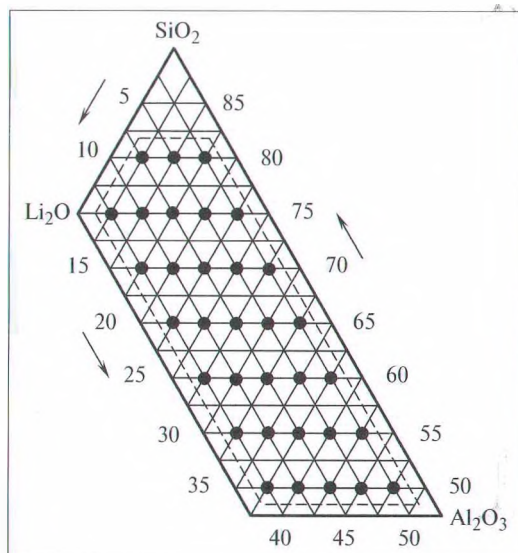
нейного расширения (ТКЛР): минус $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, плюс $9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и плюс $3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ соответственно [1]. Благодаря малому термическому расширению указанных фаз керамические материалы, синтезированные на их основе, обладают исключительно высокой 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. Поэтому проблемы, связанные с созданием высокотермостойких материалов, и разработка шликерной технологии изготовления изделий являются важными и актуальными.

В связи с вышеизложенным исследованием по синтезу керамических масс, применяемых для изготовления изделий методом шликерного литья, проводились на основе широкой области составов литийалюмосиликатной системы в полях кристаллизации эвкрипит, сподумена и петалита вдоль линии составов этих кристаллических фаз. Изученная область составов включала, % (здесь и далее по тексту содержание дано в массовых процентах): 2,5–12,5 Li_2O ; 12,5–47,5 Al_2O_3 ; 50–80 SiO_2 . Составы керамических масс приведены на рис. 1.

Для изготовления опытных масс в качестве исходных компонентов использовались просяновский каолин (ГОСТ 21286–82), огнеупорная глина «Керамик-

Рис. 1.
Исследованная область
составов



Веско» (ГОСТ 9169—75), кварцевый песок (ГОСТ 7031—75), технический глинозем (ГОСТ 6912—87), карбонат лития (ТУ 60937228—83).

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 литьевых характеристик в состав шликера вводился комплексный электролит, включающий кальцинированную соду (ГОСТ 13493—86), жидкое натриевое стекло (ГОСТ 13078—81) и углещелочной реагент (ТУ 39-0147001-123—94). 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.

С целью определения влияния процессов фазообразования на физико-химические свойства полученных керамических материалов были проведены исследования структуры образцов методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

В результате исследования керамических материалов рентгенофазовым анализом выявлено, что кристаллическая составляющая образцов представлена β -сподуменом и его твердыми растворами с кварцем. Более интенсивная кристаллизация β -сподумена происходит при повышении температуры термообработки от 1100 до 1200 °С. Образование

эвкриптита и петалита в исследованной области составов при указанных температурах термообработки не обнаружено.

Получение литийсодержащей кристаллической фазы — β -сподумена наиболее целесообразно, так как именно она имеет низкое значение ТКЛР, что обеспечивает высокую термостойкость изделий. Содержание оксида лития является определяющим фактором в фазообразовании исследованных керамических материалов, приводящим к активному выделению β -сподумена. Наиболее интенсивная кристаллизация данной фазы наблюдается в составах с содержанием Li_2O в количестве 7,5—10 %, что подтверждается увеличением относительной интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов.

При этом, как и ожидалось, формируется более совершенная кристаллическая структура керамики. На электронно-микроскопических снимках при увеличении в 500 раз становятся различимыми скопления кристаллов β -сподумена с размерами от 10 до 14 мкм (рис. 2). Зерна имеют кристаллографически четкую огранку кристаллов и почти правильную форму тетрагональных дипирамид с размером граней до 8—10 мкм. Образование сростков и скопления отдельных кристаллов происходит непосредственно в порах материала — на границе раздела фаз. Количество стеклофазы незначительно. На общем фоне поры, как 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 %.

Составы, содержащие сниженное до 2,5 % количество Li_2O и обожженные при 1100 °С, характеризуются максимальным количеством непрореагировавшего свободного кварца, что отчетливо видно на рис. 3 а. Среди основной мелкозернистой массы наблюдаются зерна кварца изометричной формы, величина которых достигает 30 мкм. Это, очевидно, объясняется тем, что в исследованных образцах он остается в избытке по сравнению с количеством, необходимым для образования сподумена. Материал характеризуется незначительной пористостью с преобладанием мелких пор, они преимущественно сферические, реже вытянутые, размером от 25 до 50 мкм.

При температуре спекания 1200 °С микроструктура данных образцов не-

Рис. 2.

Электронно-микроскопические снимки образца, содержащего 7,5% Li_2O . $T_{\text{обж}} = 1200^\circ\text{C}$

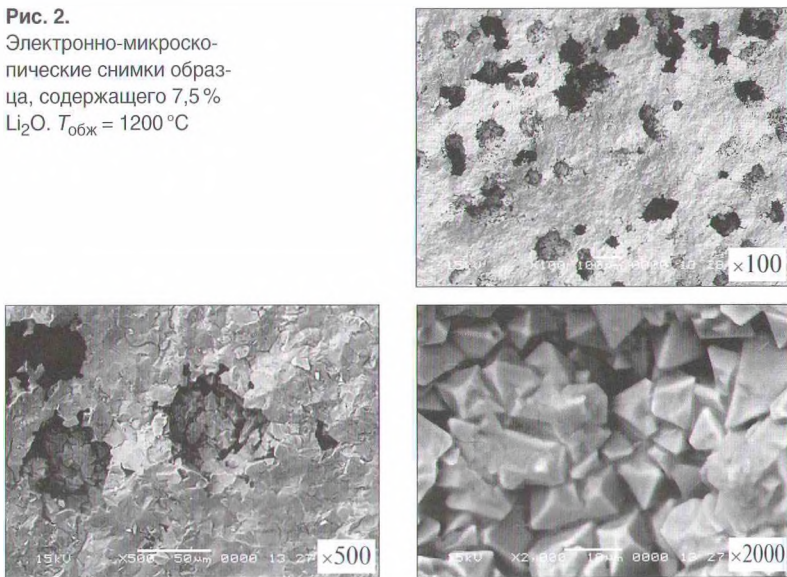
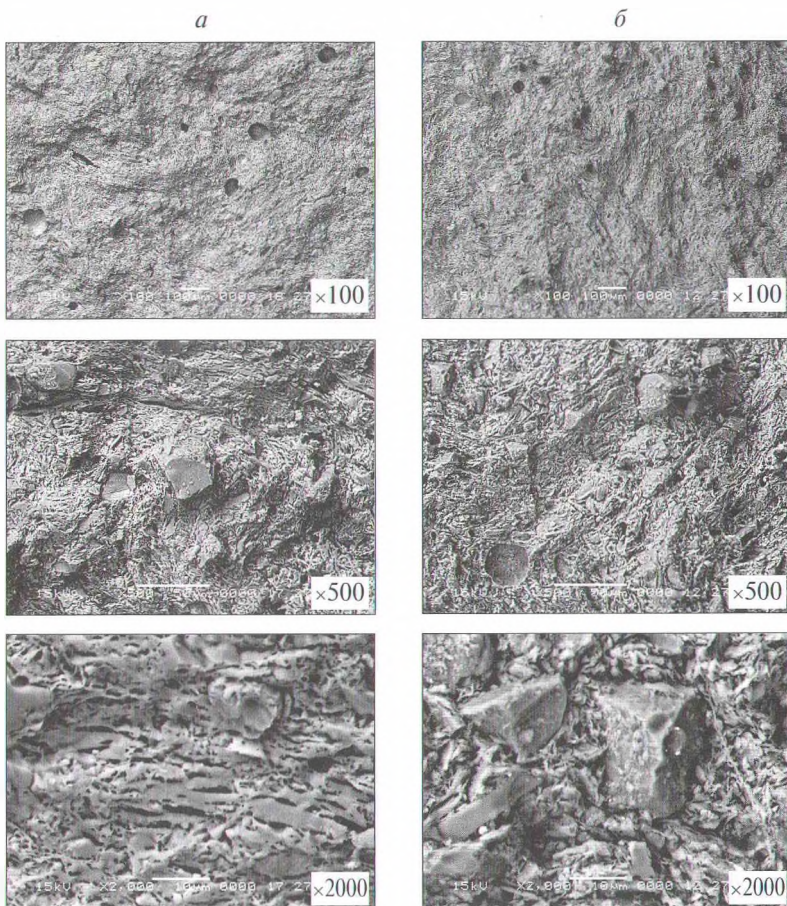


Рис. 3.

Электронно-микроскопические снимки образца, содержащего 2,5% Li_2O : а — $T_{\text{обж}} = 1100^\circ\text{C}$; б — $T_{\text{обж}} = 1200^\circ\text{C}$

сколькo изменяется (рис. 3 б). На рисунке видно, что с ростом температуры термообработки структура уплотняется, пористость заметно снижается, размер пор при этом не превышает 30 мкм. В материале наблюдается незначительное количество остаточного кварца с размером зерен до 8 мкм. Структура образца характеризуется наличием на основном фоне хаотично расположенных единичных зерен



сподумена размером от 10 до 30 мкм. В этом случае кристаллы теряют кристаллографически отчетливые очертания и представлены в виде неправильных тетрагональных пирамид и зерен без четкой их огранки.

Исследования основных физико-химических свойств керамических образцов позволили установить взаимосвязь показателей свойств, фазового состава и температуры обжига. Линии и области равных значений ТКЛР, водопоглощения и плотности образцов приведены на рис. 4, 5 и 6 соответственно.

Анализируя приведенные на рис. 4 зависимости значений ТКЛР от состава, можно сделать вывод, что ход зависимостей аналогичен для образцов, обожженных при температуре 1100 и 1200°C. Прослеживается четкая тенденция изменения величины ТКЛР керамических материалов от содержания оксида лития. Последний в свою очередь, как подтвердили структурные исследования, определяет фазовый состав материалов. Так, наименьшие значения ТКЛР, равные $10,2 \cdot 10^{-7}$ и $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для температур обжига 1100 и 1200°C соответственно, имеют образцы, ограниченные областью 1 и содержащие 7,5–10% Li_2O . Причем для температуры обжига 1200°C в данной области наблюдаются и отрицательные значения ТКЛР. Это обусловлено максимальной кристаллизацией литийалюмосиликатной кристаллической фазы β -сподумена, имеющей весьма малый ТКЛР.

Повышение значений ТКЛР при содержании оксида лития 12,5%, очевидно, связано с образованием стекловидной фазы, имеющей значительное термическое расширение. Высокие значения ТКЛР — $37,8 \cdot 10^{-7}$ и $31,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (для температур обжига 1100 и 1200°C соответственно) при содержании 2,5% Li_2O объясняются тем, что при этом преобладающей фазой в образцах согласно данным РФА является α -кварц, имеющий повышенные значения термического расширения, составляющие $120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [2].

Снижение значений ТКЛР с увеличением температуры обжига вызвано фазовыми превращениями, происходящими в материале в процессе спекания. Так, максимальное количество β -сподумена и снижение относительного содержания α -кварца в керамических материалах при температуре термообработки

1200 °С обеспечивает минимальные значения ТКЛР.

Исследования термической стойкости образцов в соответствии с требованиями ГОСТ 473.5—81 показывают, что количество термоциклов (350—20 °С) выдержанных образцов до появления видимых невооруженным глазом трещин составляет более 100.

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.

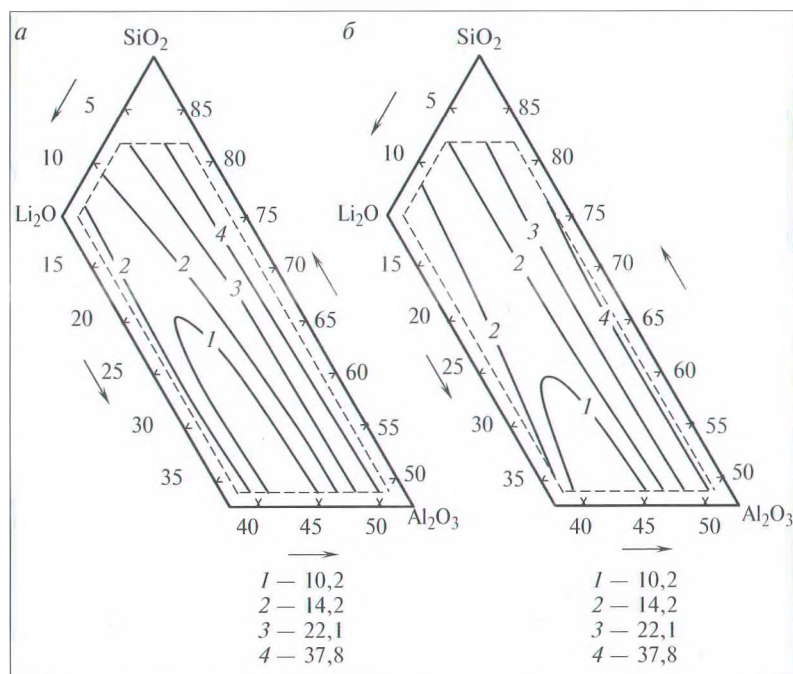
В β -сподумене, как известно [3], спиральные цепи из кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров располагаются в решетке вокруг винтовой оси симметрии четвертого порядка. При комнатной температуре в решетке с такой структурой существуют значительные напряжения. В процессе нагревания расположение 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 [4].

Как показали результаты исследования, водопоглощение образцов находится в широких пределах от 3,8 до 23,9 % и определяется главным образом фазовым составом. Согласно полученным зависимостям значений водопоглощения (рис. 5) наблюдается аналогичный ход линий равных значений с ходом линий значений ТКЛР.

Области с наибольшими значениями водопоглощения 20—24 % характеризуются максимальным выделением β -сподумена, не способствующим спеканию керамического материала. С увеличением количества вводимого оксида лития водопоглощение образцов падает

и при содержании 12,5 % Li_2O достигает минимальных значений 6,5 и 3,8 % (для температуры обжига 1100 и 1200 °С соответственно) за счет уплотнения черепка изделий с возможным образованием жидкой фазы. Уменьшение водопоглощения

Рис. 4. Линии и области равных значений ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-7}$, K^{-1}) образцов: а — $T_{\text{обж}} = 1100$ °С; б — $T_{\text{обж}} = 1200$ °С



при температуре обжига 1200 °С, как видно из данных рис. 5, обусловлено интенсификацией процесса за счет дальнейшего развития жидкофазного механизма спекания, что обеспечивает уплотнение материала, уменьшение пористости и водопоглощения обжигаемого материала.

Рис. 5. Линии и области равных значений водопоглощения (V , %) образцов: а — $T_{\text{обж}} = 1100$ °С; б — $T_{\text{обж}} = 1200$ °С

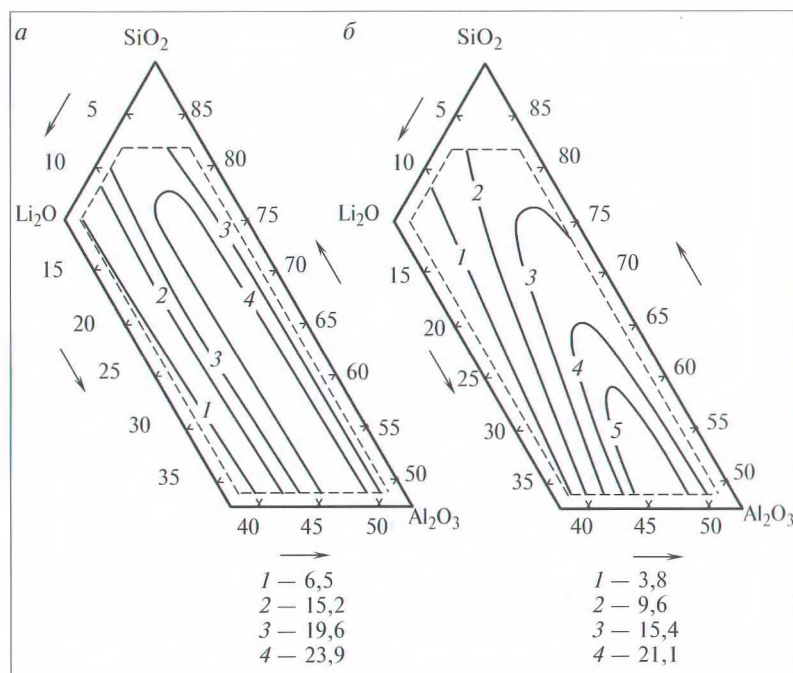
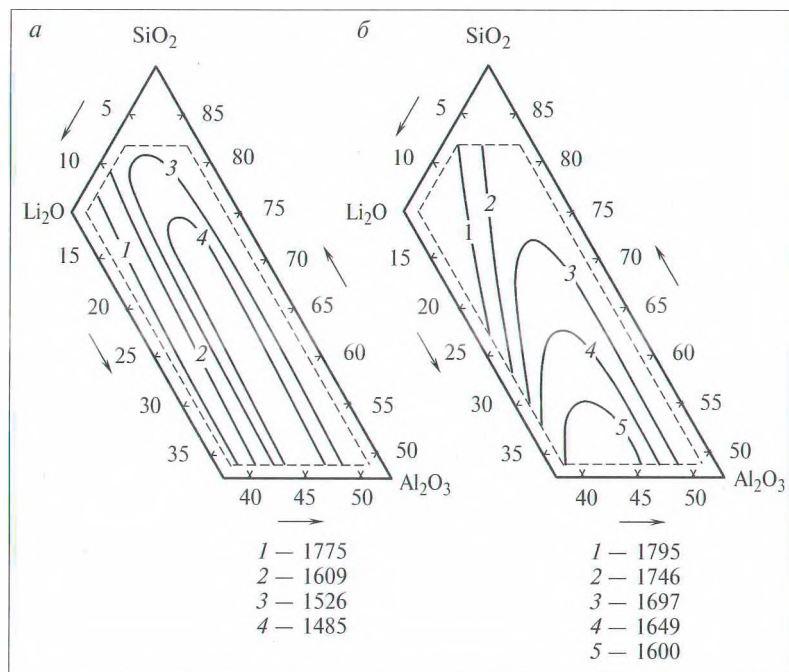


Рис. 6.
Линии и области равных значений плотности (ρ , кг/м³) образцов:
а — $T_{\text{обж}} = 1100^\circ\text{C}$;
б — $T_{\text{обж}} = 1200^\circ\text{C}$



Кажущаяся плотность образцов находится в пределах 1485—1795 кг/м³ (рис. 6). Самые высокие значения кажущейся плотности наблюдаются у образцов, обожженных при температуре 1200 °С.

Открытая пористость, определяющая водопоглощение и кажущуюся плотность, лежит в пределах от 6,6 до 36,1 %. Пористость материала обусловлена образованием β -сподумена в результате перестройки кристаллической структуры, а также микротрещин в кристаллах вследствие его анизотропного расширения и сжатия. Возникающая при этом пористая структура синтезированного материала препятствует дальнейшему спеканию образцов.

Обращает на себя внимание отсутствие усадки материалов при обжиге, что существенно при изготовлении деталей с точными размерами и заданной формы. Это обусловлено направленностью фазовых превращений — образованием β -сподумена, сопровождающимся увеличением объема. Вследствие анизотропного расширения, как уже отмечалось, воз-

никают напряжения, вызывающие образование микротрещин в кристаллах и по их границам, что также приводит к некоторому разрыхлению структуры.

Для изучения процессов, протекающих при нагревании массы, выполнен дифференциально-термический анализ. На термограммах опытных масс в интервале температур 70—180 °С с минимумом при 125—135 °С отмечается эндозэффект, обусловленный удалением гигроскопической влаги, сорбированной глинистыми минералами. Эндозэффекты при температурах 400—510 и 550—620 °С связаны с выделением конституционной воды и разрушением структуры глинистых составляющих. Минимум третьего эндотермического эффекта при температуре 720 °С характеризует процесс диссоциации углекислого лития. При температуре 1050 °С наблюдается экзотермический эффект, связанный с образованием β -сподуменовой кристаллической фазы. При всех эндотермических эффектах отмечается суммарная потеря массы, составляющая 16,5 %.

Таким образом, оптимальной для синтеза материала с заданными свойствами является температура 1200 °С, при этом требуемые кристаллические фазы выделяются в максимальном количестве, а образцы обладают высокими физико-химическими свойствами.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный состав керамики с требуемыми физико-техническими параметрами: ТКЛР $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, водопоглощение 14,1 %, кажущаяся плотность 1629 кг/м³, открытая пористость 22,0 %.

Поскольку изделия из керамики на основе алюмосиликатов лития сохраняют стабильные размеры в широком интервале температур и выдерживают без разрушения резкие изменения температуры, полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления деталей, к которым предъявляются требования постоянства размеров в условиях термоудара.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Под ред. В. П. Барзаковского. — Л.: Наука, 1972. — 448 с.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М.: Стройиздат, 1970. — 352 с.
3. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Электрокерамика, стойкая к термоударам. — М.: Энергия, 1977. — 192 с.
4. Ostertag W., Fischer G.R., Williams J.P. Thermal expansion of synthetic β -spodumene and β -silica solid solutions // Amer. Ceram. Soc. 1968. Vol. 51. № 11. P. 651.