



Ольга Владимировна
Кичкайло
Аспирант

УДК 666.3:546.31:539.434

ЛИТИЙСОДЕРЖАЩАЯ ТЕРМОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА (обзор)

О. В. Кичкайло, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

Трехкомпонентная система $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представляет несомненный интерес для синтеза новых и перспективных материалов, отличающихся низкими значениями ТКЛР и высокой стойкостью к термоударам. В данной системе кристаллизуются 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 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$, обладающие при температуре 1200 °С следующими ТКЛР: $-90 \cdot 10^{-7}$, $9 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Материалы, синтезированные на основе этих фаз, имеют очень высокую термостойкость [1].

Поскольку изделия из керамики на основе алюмосиликатов лития сохраняют стабильные размеры в широком температурном интервале и выдерживают без разрушения резкие изменения температуры, они могут использоваться в различной технике. Такие детали применяют, например, для изготовления частотно-стабилизирующих элементов клистронных генераторов, а также полых резонаторов микроволновых рефрактометров. Указанные материалы используются также для изготовления деталей дугогасительных камер, корпусов реостатов и другой электроаппаратуры; для футеровки индукционных и других печей; изготовления защитных чехлов для термпар и деталей термостатов. Они применяются в тех случаях, когда требуется химическая стойкость при высоких температурах, и могут быть использованы при изготовлении изделий, предназначенных для эксплуатации в атомных реакторах и реактивных двигателях, а также при изготовлении втулок для сопел и лопастей турбин.

Использование природных литиевых алюмосиликатов в керамической промышленности началось в 30-х годах XX в. Было установлено, что добавка 20–40 %* сподумена снижает огнеупорность материала [2]. Введение лепидолита и β -сподумена [3] приводило к уменьшению температуры обжига фарфора соответственно на 30–40 и 70 °С вследствие образования легкоплавких эвтектик. Увеличение содержания сподумена сопровождалось повышением стойкости к термоударам фарфора от 250 до 750 °С, что обусловлено возрастанием содержания кристаллической фазы, представленной β -сподуменом [4].

Наиболее активные исследования по применению минерального сырья проводились в связи с возможностью получения на его основе термостойких материалов. Авторами публикации [5] разработана стойкая к термоударам керамика с использованием петалита и каолина, полученная методом горячего прессования, ее ТКЛР изменялся в пределах $(4,0 \dots 16,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Для изготовления керамики с высокой стойкостью к термоударам и нулевым водопоглощением применялся петалит в сочетании со сподуменом [6]. Материал, для синтеза которого был использован только петалит, сохранял отрицательное значение ТКЛР до температуры 730 °С, а на основе сподумена — примерно до 400 °С. Массы, приготовленные с применением этих материалов, характеризовались большой тиксотропией и плохо поддавались формованию.

На основе природного сподумена синтезированы огнеупорные материалы, изделия из которых благодаря небольшой усадке (0,23 %) имели стабильные размеры [7]. Эти материалы отличались малым ТКЛР, равным $(6,7 \dots 8,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–500 °С, и высокой термостойкостью.

Получены огнеупоры, выдерживающие 200 циклов нагревания до 1300 °С с последующим охлаждением, следующего состава (%): 50,0–80,0 Al_2O_3 , 15,0–49,5 SiO_2 , 0,5–6,0 Li_2O [8]. При их синтезе применялись глиноземсодержащие составляющие (боксит, муллит, огнеупорная глина) и литиевые минералы (эвкрипит, сподумен, петалит). Пористость огнеупоров — 24,6 %, предел прочности при сжатии — 141,3 МПа, термическое расширение при температуре 650 °С — 0,2 %.

Предлагается печной огнеприпас (заявка Великобритании 2372247), содержащий соединения лития (оксид или алюмосиликат) в количестве 2–25 % (в частности, 10 %). Изделия получали путем смешивания огнеупорного компонента (оксида алюминия), связующего (пластичной глины) и соединений лития (сподумена или петалита) с водой с последующей грануляцией, полусухим прессованием из гранул и обжигом.

Известна шихта для изготовления термостойкого керамического материала “Ступалит”, содержащая алюмосиликаты лития, в которых соотношение $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ находилось в пределах от 1 : 1 : 3 до 1 : 1 : 8 [9]. Его недостатками были невысокая элек-

* Здесь и далее, если не оговорено особо, — массовое содержание.

трическая прочность и очень узкий (5°C) интервал спекшегося состояния, что затрудняло изготовление изделий из данной массы.

Авторами публикации [10] разработана шихта для изготовления керамического материала, содержащая (%): 40 α -сподумена, 23 глины, 22 каолина, 15 кварцевого песка. Недостаток этой шихты заключался в необходимости соблюдения специального режима охлаждения, так как в интервале температур $1290 - 1270^{\circ}\text{C}$ происходила кристаллизация литийсодержащей стеклофазы, что приводило к снижению электрических и механических характеристик, а также к высоким значениям ТКЛР. Материалы имели водопоглощение 0,02 %, предел прочности при изгибе 85 МПа, ТКЛР $17,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $20 - 700^{\circ}\text{C}$.

Для изготовления термостойкой керамики (заявка Японии 3114981) с ТКЛР $\pm 20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ смесь, состоящую из порошков синтетического β -эвкриптита (40 – 65 %), природной глины (15 – 40 %) и природного и (или) синтетического поллуцита (10 – 40 %), увлажняли водой и перемешивали. Полученный пластифицированный материал формовали, придавая требуемый профиль, сушили и затем спекали.

Г. Н. Масленникова с сотрудниками [11], исследуя влияние различных модификаций сподумена и изотермической выдержки на структуро- и фазообразование в литийсодержащей керамике, пришла к выводу, что сподумен целесообразно вводить в β -модификации.

С целью увеличения плотности высокопрочных и высокотермостойких керамических материалов исследована возможность изменения состава стеклофазы путем введения добавок апатита, содержащего комплекс оксидов, способствующих снижению вязкости и повышению реакционной способности жидкой фазы (а. с. СССР 899507). В результате синтезирован керамический материал, содержащий (%): 45 – 60 β -сподумена, 20 – 23 глины, 12 – 18 каолина, 5 – 12 кварцевого песка, 2 – 3 апатита. Отформованные из данной массы образцы обжигали при температуре 1280°C , начиная с 1000°C обжиг проводили в восстановительной атмосфере. Изделия характеризовались водопоглощением 0 – 0,02 %, плотностью $(2,29 \dots 2,36) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, пределом прочности при изгибе 89 – 96 МПа, ТКЛР $(5,1 \dots 12,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $20 - 700^{\circ}\text{C}$.

Приведены результаты исследования сподуменового концентрата [12] в целях получения на его основе электроизоляционного материала. Сподумен, находящийся в концентрате, оставался основной кристаллической фазой при термообработке масс. ТКЛР материала составил $(1 \dots 9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $20 - 100^{\circ}\text{C}$. По данным описания к изобретению (а. с. СССР 977436), введение в сподуменовый концентрат 5 – 15 % углекислого бария позволяло повысить предел прочности при статическом изгибе до 75 МПа. Изделия на основе этого материала имели водопоглоще-

ние 1,5 – 2,0 %, термостойкость 1000°C , ТКЛР $(5 \dots 13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $20 - 500^{\circ}\text{C}$.

Исследовано влияние добавок фриттованных литийсодержащих стекол, вводимых в состав петалитовой керамики, на ее свойства [13]. Материал, включающий 90 % петалита и 10 % стекла, содержащего (%): 10,7 Li_2O , 8,9 MgO , 8,9 Al_2O_3 и 71,5 SiO_2 , обжигали при температуре $1250 - 1280^{\circ}\text{C}$. Он обладал нулевой пористостью, высокой стойкостью к термоударам, малым ТКЛР и прочностью на изгиб, равной 90 МПа. Также известна шихта (пат. США 5962351), состоящая из 75 – 95 % минералов и 5 – 25 % порошка литиевого алюмосиликатного стекла. В качестве минералов использовали петалит (40 – 80 %) и глину (10 – 35 %). Полученное стекло имело следующий химический состав (%): 10 – 20 Li_2O , 3 – 15 Al_2O_3 , 65 – 85 SiO_2 . Спеченное изделие состояло преимущественно из β -сподумена и имело ТКЛР менее $10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $0 - 800^{\circ}\text{C}$.

Наряду с природными алюмосиликатами лития для синтеза данного класса материалов в качестве источника оксида лития возможно использование технического углекислого лития. В результате работ, проведенных во ВНИИЭКе, из химически чистых веществ (углекислого лития, гидрата оксида алюминия и безводной кремниевой кислоты) синтезированы материалы, которые по оксидному составу соответствовали эвкриптиту, сподумену и петалиту [14]. Установлено, что синтез алюмосиликатов лития из химически чистых материалов происходил в результате реакций в твердой фазе; β -эвкриптит и β -сподумен формировались при обжиге образцов до температуры $1200 - 1250^{\circ}\text{C}$ и не разлагались при ее увеличении до 1400°C , когда наступало плавление. Образование петалита происходило при температуре $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры обжига приводило к разложению петалита, в результате чего формировались β -эвкриптит, β -сподумен, моноалюминат лития и высокотемпературные модификации кварца (крystalлит и тридимит). Материалы имели высокое водопоглощение (26,6 – 55,9 %) и низкую прочность (14 – 27 МПа), ТКЛР составлял от $-32,1 \cdot 10^{-7}$ до $10,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $20 - 700^{\circ}\text{C}$.

На основе углекислого лития, каолина и кварцевого песка синтезированы материалы [1], соответствующие по соотношению оксидов эвкриптиту (ЛС-4), петалиту (ЛС-5) и сподумену (ЛС-9). Исследования показали, что синтез происходил в твердой фазе с образованием β -эвкриптита или β -сподумена при более низких температурах ($900 - 1270^{\circ}\text{C}$) по сравнению с материалами на основе химически чистых реактивов. Структура и фазовый состав материалов значительно зависели от способа изготовления изделий. Так, в образцах из материала ЛС-9, полученных горячим литьем, наряду с β -сподуменом присутствовали кристаллы вторичного кварца, выделившегося из сподумена, а также стекловидная фаза, появляющаяся в результате

двукратного обжига. Кристаллическая фаза образцов, обожженных при температуре 1200–1250 °С, изготовленных протяжкой и полусухим прессованием, представлена β-эвкриптитом, β-сподуменом и небольшим количеством вторичного кварца. Материалы состава ЛС-9 выдерживали без разрушения более 35 циклов (1000 °С – проточная вода).

Проведены исследования [15] по разработке термостойких керамических материалов, применяемых для изготовления изделий методом шликерного литья в гипсовые формы, на основе литийалюмосиликатной системы в полях кристаллизации эвкриптита, сподумена и петалита. Изученная область составов включала (%): 2,5–12,5 Li₂O, 12,5–47,5 Al₂O₃, 50,0–80,0 SiO₂. Керамика оптимального состава характеризовалась водопоглощением 14,1 %, открытой пористостью 22,0 %, ТКЛР $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–400 °С.

Исследованы керамические материалы [16], кристаллическая фаза которых представлена муллитом и β-эвкриптитом при их соотношении 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 и 1 : 4. Для приготовления масс использовали просьяновский каолин, карбонат лития и технический глинозем. Свойства этой керамики, определенные на образцах, полученных методом протяжки, следующие: температура обжига — 1350 °С, водопоглощение — 0,8 %, предел прочности при статическом изгибе — 100 МПа, ТКЛР — $37,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–700 °С, термостойкость — около 900 °С. Образцы изделий, изготовленные по непластичной технологии и обожженные при температуре 1350 °С, имели водопоглощение 0,1 %, предел прочности при статическом изгибе 100 МПа, ТКЛР $41,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–700 °С.

В а. с. СССР 566802 показано, что введение добавки 2SrO · B₂O₃ благоприятно влияет на термостойкость литиевой керамики. Исследованный материал содержал (%): 14,5–15,1 Li₂CO₃, 18,9–19,6 Al₂O₃, 61,8–64,3 SiO₂, 1,0–4,8 2SrO · B₂O₃. Для его получения использовали оксиды кремния и алюминия, а также углекислый литий. Синтез проводили в два приема. Вначале смешивали мокрым способом Al₂O₃, SiO₂ и Li₂CO₃ в шаровой мельнице в течение 12–14 ч, затем массу просушивали, гранулировали и обжигали при температуре 1300 ± 20 °С. При сухом помоле спека вводили 2SrO · B₂O₃. Изделия формовали методом горячего литья под давлением, окончательный обжиг осуществляли при температуре 1250 ± 20 °С. Прочность на изгиб синтезированных материалов составила 43–65 МПа, ТКЛР — $(2,5 \dots 3,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–200 °С.

По данным работы [17], добавка 3–5 % апатита позволяла снизить температуру обжига литийсодержащей муллитовой керамики с 1350 °С (водопоглощение 0,21 %) до 1280 °С (водопоглощение 0,37 %). При этом за счет повышения степени помола (от 1,0 до 0,1 % остатка на сетке № 0063) предел прочности при

изгибе керамики увеличен с 75–100 до 160–165 МПа. ТКЛР материалов практически не изменялся и составил $(30 \dots 40) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–700 °С.

Исследована возможность применения в качестве сырьевых материалов для синтеза высокотермостойкой литийсодержащей керамики моноалюмината, диалюмината и силиката лития [18]. Установлена перспективность использования моноалюмината лития. На основе указанного минерала и кварцевого песка по двухстадийной схеме получены керамические материалы с низким ТКЛР ($-47,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), высокой термостойкостью (950–1250 °С) и пределом прочности при изгибе 20–28 МПа. Кристаллическая фаза материалов представлена β-эвкриптитом и β-сподуменом. Введение добавок BaO и ZnO в качестве модификаторов снижало температуру спекания материалов с 1380 до 1300 °С, ТКЛР — от $-47,6 \cdot 10^{-7}$ до $-57,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–500 °С и водопоглощение — до 3,3 %.

Приводятся данные о керамическом материале Li_{x+1}AlSiO_{4+x/2}, где $0 \leq x \leq 0,1$ стехиометрического состава (заявка США 6066585), получаемом с применением алюмината лития LiAlO₂, с отрицательными значениями ТКЛР и повышенными механическими характеристиками.

Известно использование β-сподумена в качестве добавки, влияющей на свойства высокотемпературной керамики [19]. Введение 15 % β-сподумена в корундовые массы приводило к образованию стеклофазы, способствующей жидкофазному спеканию. Рассмотрено влияние добавок сподумена на термостойкость, которую оценивали путем испытания на прочность после резкого охлаждения в воде при температуре 20 °С нагретых до 520 °С образцов керамики. Так, у монолитной корундовой керамики отмечено резкое падение прочности после термоудара, а у корундово-сподуменовой, наоборот, снижение прочности после термоудара было минимально.

Исследовано влияние добавок β-сподумена на технологические характеристики сырой и предварительно синтезированной кордиеритовой шихты и свойства полученных образцов [20]. Сподумен синтезировали из карбоната лития и каолина; кордиерит — из талька, каолина, кварцевого песка и глинозема. Введение 1–5 % сподумена в качестве добавки к шихте позволило добиться уменьшения ТКЛР кордиеритовой керамики (при температуре спекания 1350–1400 °С) в интервалах температур 20–200 и 20–400 °С. При более высокой температуре (интервал измерения ТКЛР 20–600 °С) эффект от введения сподумена был незаметен.

Несмотря на существенные достижения в разработке теоретических основ получения литийсодержащих термостойких материалов и обилие составов, работы в этой перспективной области активно продолжают в направлении создания новых технологий,

существенно расширяющих возможности синтеза керамических масс. Для изготовления высококачественных материалов в последнее время все чаще используют сублимированные неагрегированные порошки с определенной формой частиц, как правило, приближающейся к сферической, и высокой активностью при спекании. В технологии керамики используются новые методы. Так, для получения тонкодисперсных монофракционных порошков широко применяется золь-гель технология. Преимуществом этого метода является то, что уже в геле возникают фрагменты будущего оксида не только простого, но и сложного состава, что сводит к минимуму диффузионные препятствия при твердофазном синтезе и, естественно, позволяет сократить продолжительность его реализации. При этом обеспечивается гомогенное распределение компонентов на молекулярном уровне.

Разработан эффективный и рентабельный способ золь-гель синтеза многокомпонентных керамических нанопорошков [21]. Для получения порошков сподумена и муллита использовали формиаты металлов, а в качестве растворителя — воду. Средний размер частиц полученных порошков составлял нанометры. При этом порошки имели узкое распределение по размерам.

Из смеси золь-гель SiO_2 и Al_2O_3 и раствора нитрата лития золь-гель методом синтезированы однофазные порошки β -сподумена [22]. В качестве исходных материалов использованы $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ и LiNO_3 . Температура кристаллизации геля порошка β -сподумена — около 630°C . При нагреве геля до 600 – 850°C получены однофазные кристаллические порошки β -сподумена.

Проведены исследования по спеканию керамики на основе порошков β -сподумена (LAS) [23], которые приготавливали золь-гель методом с применением исходных материалов $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, LiNO_3 и способствующего спеканию вещества, в качестве которого использовался LiF . В исходных порошках LAS без LiF единственной кристаллической фазой был β -сподумен. В гранулах, содержащих менее 4 % LiF и спеченных при температуре 1050°C в течение 5 ч, присутствовали две кристаллические составляющие — β -сподумен и β -эвкрипит. При добавке 5 % LiF кристаллическими фазами являлись β -сподумен, триклинный и ромбоэдрический β -эвкрипит. При увеличении содержания LiF от 0,5 до 5,0 % открывая пористость снижалась с 30,0 до 2,1 %, ТКЛР — с $8,3 \cdot 10^{-7}$ до $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

В связи с развитием современной техники предъявляются все более жесткие требования к традиционным силикатным материалам, что вызывает необходимость создания материалов с заданным комплексом свойств. Получение таких материалов возможно на основе изучения физико-химических систем, образующихся в них фаз и их стабильных комбинаций. Такое изучение важно не только для понимания и прогнозирования процессов, происходящих в материалах, но и

для решения практических задач, связанных с выбором составов и регулированием свойств получаемых продуктов.

Стойкие к термоударам керамические материалы могут быть синтезированы на основе сочетания кристаллических фаз кордиерита, муллита и литиевых алюмосиликатов (эвкрипитита, сподумена, петалита). Керамические материалы, составы которых относятся к системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, отличаются не только высокой стойкостью к термоударам, но и хорошими механическими и диэлектрическими свойствами. Согласно данным работы [24], в указанной системе можно синтезировать керамические материалы, характеризующиеся низкими стабильными значениями ТКЛР, следующего состава (%): 1–8 Li_2O , 3–10 MgO , 42–56 Al_2O_3 , 40 SiO_2 . Основные кристаллические фазы в полученных материалах представлены кордиеритом, муллитом и β -эвкрипитом.

Выполнено исследование [25] керамических масс на основе четырехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в трех сечениях с постоянным содержанием оксида лития в количестве 2,5, 5,0 и 7,5 %. Рациональное сочетание кристаллических фаз, в частности сподумена и шпинели, являлось предпосылкой получения материалов с повышенными термомеханическими характеристиками. Синтез керамических материалов проводили путем спекания полученных методом полусухого прессования образцов при температуре 1200°C . Керамика оптимального состава имела ТКЛР $10,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, механическую прочность 148 МПа и термостойкость 126 теплосмен (850°C — проточная вода) до потери 20 % первоначальной массы.

Синтезирован керамический материал (а. с. СССР 288630) с низкими значениями ТКЛР (от $35,0 \cdot 10^{-7}$ до $39,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20 – 700°C) и высоким пределом прочности при статическом изгибе (55–150 МПа). Данный материал содержал (%): 1–2 Li_2O , 3–10 MgO , 42–56 Al_2O_3 , 40 SiO_2 . В качестве сырья применяли тальк, каолин, глинозем и углекислый литий. Массу готовили мокрым помолем в шаровых мельницах. Изделия оформляли прессованием, горячим литьем, протяжкой и после сушки обжигали при температуре 1200 – 1300°C .

Были исследованы керамические материалы, кристаллическая фаза которых представлена кордиеритом и β -эвкрипитом при соотношении 4 : 1, 1 : 1 и 1 : 4 [26]. Для их изготовления использовали тальк, карбонат лития, просьяновский каолин, кварцевый песок и технический глинозем. Установлено, что ТКЛР возрастал с уменьшением содержания эвкрипитита. Предел прочности при статическом изгибе материалов составил 20–55 МПа.

Предложен термостойкий керамический материал (а. с. СССР 1310373) состава (%): 0,91–1,21 Li_2O , 14,80–15,73 MgO , 3,11–4,15 Al_2O_3 , 58,24–59,12 SiO_2 , 20,72–22,01 CaO , получаемый путем предварительного синтеза из компонентов шихты диопсида и

сподумена. При этом шихтовой состав смеси для получения диопсида был следующий (%): 31,87 CaCO_3 , 29,28 MgCO_3 , 38,85 кварцевого песка. Шихтовой состав смеси для получения сподумена включал (%): 13,72 Li_2CO_3 , 18,84 глинозема, 67,44 кварцевого песка. Синтез проводили в три стадии с измельчением полученных продуктов после каждой из них: первая и вторая стадии — при температуре 1200–1250 °С, третья — при 1350–1400 °С с выдержками при максимальной температуре 1–1,5 ч. Изделия формовали из смеси синтезированных минералов, взятых в соотношении (%): 80–85 диопсида и 15–20 сподумена. После формования изделия сушили и обжигали при температуре 1200–1250 °С с выдержкой 1–1,5 ч. Свойства синтезированных материалов: плотность — 3,86–3,89 г/см³, пористость — 0,16–0,19 %, кислотостойкость — 98,7–99,1 %, щелочестойкость — 96,3–96,9 %, термостойкость — 59–67 теплосмен (1000–20 °С) без снижения механической прочности.

Изучена также возможность создания композиционных термостойких материалов на основе муллита, кордиерита и сподумена [27]. Для квазибинарных разрезов $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ исследованы свойства композиций, находящихся в точках эвтектики и вблизи индивидуальных веществ. Установлено, что при использовании композиции на основе муллита с кордиеритом и сподуменом можно получить материалы, сочетающие уникальные свойства чистых веществ. Так, образцы, содержащие 60 % кордиерита и 40 % муллита (по объему), при температуре спекания 1380 °С обладали ТКЛР $25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и модулем Юнга 160 МПа. Образцы из композиций на основе кордиерита и сподумена по свойствам не уступали керамике из чистых веществ: в интервале температур 20–600 °С ТКЛР материалов был менее $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, образцы выдерживали более 100 теплосмен воздух–вода (800–20 °С) без существенного уменьшения модуля Юнга и наличия видимых трещин. При этом интервал спекания был значительно расширен. Механические характеристики образцов из составов, находящихся вблизи чистых веществ, также не уступали механическим свойствам кордиерита, сподумена и муллита.

Запатентована керамика черных тонов (заявка ЕПВ 1205452), имеющая ТКЛР не более $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре, модуль Юнга не менее 100 ГПа и удельную жесткость не менее 40 МПа · см³/г. Химический состав керамики (%): 0–2,5 Li_2O , 8,0–17,2 MgO , 22,0–38,0 Al_2O_3 , 49,5–65,0 SiO_2 , 0,1–2,0 одного или более оксидов переходных металлов. При этом массовое соотношение компонентов в керамике равно: $(\text{SiO}_2 - 8\text{Li}_2\text{O}) : \text{MgO}$ не менее 3,0 и $(\text{SiO}_2 - 8\text{Li}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3$ не менее 1,2. Керамику получали спеканием в неокислительной среде (аргон, гелий, азот или водород) при температуре 1200–1500 °С.

В качестве сырьевых материалов использовали порошки кордиерита, талька, магниевой шпинели, оксида, гидроксида и карбоната магния, алюмосиликатов лития (петалит, сподумен, эвкрипит), гидроксида и карбоната лития, оксида алюминия, кремнезема, каолина, муллита. Керамику спекали методами горячего или горячего изостатического прессования и под давлением газа.

В заявке Японии 3031872 описывается керамика состава (%): 0,6–3,5 Li_2O , 2,0–12,0 MgO , 18,0–31,0 Al_2O_3 , 55,0–73,0 SiO_2 , 0,7–3,0 ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), устойчивая к термоударам. Для получения брикета композицию, которая содержала (%): 20–60 каолина, 13–60 силиката лития, 0–25 полевого шпата, 2–12 (в расчете на оксид) оксида магния или магниезиального материала, уплотняли и обжигали.

Керамический материал с низким ТКЛР включал (%): 1,5–6,5 Li_2O , 1,0–10,0 MgO , 14,0–30,5 Al_2O_3 , 58,0–83,0 SiO_2 и в качестве основной кристаллической фазы содержал петалит и (или) сподумен и кордиерит (заявка Японии 3031865). Для получения керамического материала смешивали 30–75 % исходного силиката лития, 20–55 % каолина, 1,5–10,0 % (в расчете на MgO) магниезиального материала (например, талька) и 0–15,0 % (в расчете на SiO_2) кремнеземистого материала (например, кварца) в дополнение к кремнезему, содержащемуся в указанных исходных материалах. Смесь формовали и обжигали при максимальной температуре 1300 °С.

Приводятся данные о материале для изготовления элементов высокоточных регулирующих устройств, оптических устройств и элементов, которые должны обладать высокой термостойкостью (заявка ЕПВ 1094046). Керамика имела гексагональную плотнейшую упаковку атомов и состояла из кристаллических зерен, представляющих собой твердый раствор состава $\text{Mg}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Al}_d\text{Si}_e\text{O}_f$, где $a = 1,8 - 1,9$; $b = 0,1 - 0,3$; $c = 0 - 0,2$; $d = 3,9 - 4,1$; $e = 6,0 - 7,0$; $f = 19 - 23$. Параметры элементарной ячейки кристаллических зерен: $a = 0,9774 - 0,9804 \text{ нм}$, $c_0 = 0,9286 - 0,9330 \text{ нм}$.

В работе [28] изучена возможность создания композиционных материалов на основе систем муллит–кордиерит и муллит–сподумен. Введение кордиерита и сподумена в муллитовую керамику как более легкоплавких веществ позволяло снизить температуру спекания муллита без введения стеклообразующих добавок. Поскольку кордиерит и сподумен обладают низким ТКЛР, а муллит — высокой прочностью, композиционные материалы на основе указанных систем могут использоваться как материалы с уникальными физико-техническими свойствами. Полученные образцы имели усадку 14,1–19,1 %, открытую пористость 0,11–0,85 %, кажущуюся плотность $(2,27 \dots 3,08) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, модуль упругости 10611–21010 ГПа, ТКЛР $(5,1 \dots 44,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–700 °С.

Ряд исследований посвящен возможности повышения химической и термической стойкости, а также механических характеристик материалов за счет их модифицирования добавками. Известно (а. с. СССР 833847) введение в массу добавок CaF_2 , ZrO_2 , TiO_2 и BaO с целью увеличения термостойкости и снижения ТКЛР. Добавка 0,2 – 0,6 % ZnO (а. с. СССР 1301819) способствовала повышению термомеханических характеристик образующейся стеклофазы. Благодаря наличию минерализаторов P_2O_5 , Fe_2O_3 (а. с. СССР 409998) и B_2O_3 (заявка Японии 3034808) достигалось улучшение механических свойств материала. В качестве добавки для расширения температурного интервала обжига добавляли полевой шпат, кремнезем, известняк, каолин (заявка Японии 60-20342).

Использование этих уникальных по свойствам керамических материалов позволяет существенно повысить качество новой техники.

Таким образом, на основе литийалюмосиликатной системы получены керамические материалы с низким ТКЛР: от $-6 \cdot 10^{-7}$ до $9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что обуславливает их высокую термостойкость. Пористая керамика выдерживает перепад температур более 1000°C (у плотной керамики несколько ниже). Ее изготавливают из природных материалов, в основном из сподумена. При синтезе алюмосиликатов лития в качестве источника оксида лития служит, как правило, Li_2CO_3 и в меньшей мере — моноалюминат, диалюминат и силикат лития. Использование этих соединений дает возможность расширить сырьевую базу для получения литийсодержащей керамики. Температура обжига изделий сравнительно невысока и составляет $1200 - 1250^\circ\text{C}$, что позволяет снизить энергетические затраты на их производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Масленникова Г. Н., Харитонов Ф. Я. Электрокерамика, стойкая к термоударам. — М.: Энергия, 1977. — 192 с.
- Безбородов М. А., Михалевич П. Ф. Сподуменовый фарфор // Стекло и керамика. — 1954. — № 7. — С. 5 – 9.
- Туманов С. Г., Швайко В. П. Литиевый фарфор // Стекло и керамика. — 1956. — № 1. — С. 11 – 16.
- Туманов С. Г., Масленникова Г. Н. Исследование керамических материалов на основе сподумена // Тр. ин-та / ГИЭКИ. — 1957. — Т. 2. — С. 83 – 92.
- Weiss D., Knapp W. J. Hot-Pressing a Simple Petalite — Clay Body // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1961. — V. 40. — № 2. — P. 66 – 68.
- Smoke E. J. Ceramic Compositions Having Negative Linear Thermal Expansion // J. Ceram. Age. — 1953. — V. 62. — № 1. — P. 13 – 20.
- Van der Beck R. R. A Spodumene-Based Castable Refractory // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1963. — V. 42. — № 8. — P. 448 – 453.
- Gonzalez Pena Julia M. Materials ceramicos de bajo coeficiente de dilatacion // Bol. Soc. esp. ceram. — 1953. — V. 62. — № 1. — P. 13 – 20.
- Kenneth M. Ceramic Material of Low Thermal Expansion Coefficient // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1962. — V. 41. — № 11. — P. 783 – 791.
- Масленникова Г. Н., Медведевская Э. И., Фомина Н. П. Литийсодержащие электроизоляционные материалы. — М.: Информстандартэлектро, 1968. — 50 с.
- Масленникова Г. Н., Гаврикова Л. П., Мороз И. X. Механизм структурообразования в литийсодержащей керамике // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20. — № 9. — С. 1570 – 1573.
- Масленникова Г. Н., Харитонов Ф. Я., Фомина Н. П. Электротехническая керамика на основе сподуменового концентрата // Стекло и керамика. — 1979. — № 11. — С. 23.
- Tashire M., Maki T. Effects of Addition of Lithia Ceramics // J. Ceram. Ass. Japan. — 1962. — V. 101. — P. 793 – 796.
- Медведевская Э. И. Исследование процессов синтеза алюмосиликатов лития и получения на их основе термостойкой керамики: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1968. — 23 с.
- Кичкайло О. В., Левицкий И. А. Особенности структуры и свойств сподуменовой керамики, полученной методом шликерного литья // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 11. — С. 34 – 38.
- Синтез и свойства эвкрипитито-муллитовых материалов / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. П. Фомина, Э. А. Соколова // Стекло и керамика. — 1983. — № 8. — С. 22 – 24.
- Эвкрипитито-муллитовая керамика с добавками апатита / Г. Н. Масленникова, Н. П. Фомина, Ф. Я. Харитонов, Э. А. Соколова // Стекло и керамика. — 1985. — № 4. — С. 22 – 23.
- Соколова Э. А. Синтез и исследование литийсодержащих высокотермостойких электрокерамических материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 1973 – 32 с.
- Bayuseno Athanasius P., Latella Bruno A., O'Connor Briah H. Resistance of Alumina-Spodumene Ceramics to Thermal Shock // J. Amer. Ceram. Soc. — 1999. — V. 82. — № 4. — P. 824 – 849.
- Порозова С. Е. Кордиеритовая керамика с добавкой сподумена // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 5. — С. 32 – 35.
- Chosh N. N. Aqueous Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Spodumene and Mullite Ceramic Powders // J. Amer. Ceram. Soc. — 2001. — V. 84. — № 2. — P. 130.
- Preparation of Single Phase β -spodumene Powders by Sol-Gel Process / Wen Shaw-Bing, Yang Sheng, Chen Jen-Min a. o. // J. Ceram. Soc. Jap. — 1999. — V. 107. — № 1252. — P. 1128 – 1132.
- Effect of LiF Addition on the Sintering of β -spodumene Precursor Powders / Wang Moo-Chin, Wu Nan-Chang, Yang Sheng, Wen Shaw-Bing // J. Ceram. Soc. Jap. — 2002. — V. 22. — № 1279. — P. 149 – 154.
- Поликристаллическая термостойкая электроизоляционная керамика / Г. Н. Масленникова, Н. П. Фомина, Э. А. Соколова, Д. А. Дамир // Стекло и керамика. — 1978. — № 11. — С. 29 – 31.
- Тижовка О. В. Термостойкие керамические материалы на основе литиймагнийалюмосиликатной системы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Минск, 1988. — 17 с.
- Синтез и свойства эвкрипитито-кордиеритовых масс / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. П. Фомина и др. // Стекло и керамика. — 1980. — № 10. — С. 19 – 20.
- Андреев К. П., Степаненко Е. К., Орданьян С. С. Физико-химические аспекты и технология получения керамики в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. VII междунар. конф. — СПб, 1998. — С. 257.
- Орданьян С. С., Васильева А. М., Степаненко Е. К. Термостойкая керамика на основе систем муллит – кордиерит и муллит – сподумен // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 24 – 27.