

Процеси фазоутворення загартованих стекел системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$

В. М. Павліков, Є. П. Гармаш, В. О. Юрченко, І. В. Плєскач,
О. В. Лещенко, Н. М. Пархоменко, В. О. Кричинська

Виконано комплекс фізико-хімічних досліджень з метою вивчення процесів фазоутворення в умовах динамічного та статичного обпалів загартованих стекел системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$ (область складів, межуючих зі стехіометричним кордієритом). Досліджено 30 складів стекел вказаної системи та встановлено область, в якій при визначених умовах кристалізації здійснюється синтез однофазного керамічного матеріалу з максимально низьким значенням ТКЛР.

Вступ

Однорідну за хімічним і фазовим складами кордієриту кераміку з регульованим вмістом домішкових фаз можна одержати з відповідних розплавів. При цьому можуть бути реалізовані два варіанти технологічного процесу: 1) формування виробів із розплавленого скла з наступним їх відпалом ($T \geq 1000$ °C) для кристалізації кордієриту; 2) отримання гранульованого скла, його помел, формування та обпал виробів за традиційною керамічною технологією.

За даними роботи [1], однофазний α -кордієрит ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2$) з низьким ТКЛР і високою термостійкістю отримують, охолоджуючи розплав кордієритового складу зі швидкістю $1,5$ °C/с до $900\text{—}1100$ °C і обпалюючи при вказаних температурах протягом $4\text{—}5$ днів. Для прискорення кристалізації кордієриту, зниження об'ємного вмісту склофаз використовують добавки оксидів, які створюють в стеклах центри кристалізації: ZrO_2 ($3\text{—}5\%$ (мас.)) [2], Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ($0,1\text{—}15\%$ (мас.)) [3], TiO_2 ($\leq 10\%$ (мас.)) [4]. В такому випадку час обпалу знижується на 25% , а вміст кристалічного кордієриту досягає $98\text{—}99\%$ (мас.).

ТКЛР зразків кордієриту кераміки стехіометричного складу і твердих розчинів на основі кордієриту в температурному інтервалі $25\text{—}1000$ °C, за даними роботи [5], складають $20\cdot 10^{-7}$ °C⁻¹. Присутність значної кількості склофаз без домішок лужних та лужно-земельних металів (склади $1 : 1 : 4$; $1 : 1 : 5$; $1 : 1 : 6$ із вмістом SiO_2 до 81%) сприяє підвищенню коефіцієнту теплового розширення від $2,0$ до $3\cdot 10^{-7}$ °C⁻¹. Високий вміст кристалічного кордієриту ($95\text{—}97\%$) було отримано при використанні методу електродугового переплаву шихти кордієритового складу із серпентиніту, кварцевого піску та глинозему [6]. При нагріванні скла зі швидкістю 10 °C/хв на кривій ДТА був зафіксований екзотермічний ефект кристалізації кордієриту з максимумом при 1000 °C. Дані про термічне розширення зразків закристалізованого кордієриту не приводяться. Всупереч уявленню, що сформувалось, про негативну роль домішок лужних оксидів авторами роботи [7] було встановлено, що введення в склад кордієритового скла до $7,56\%$ (мас.) K_2O (відповідно до

© В. М. Павліков, Є. П. Гармаш, В. О. Юрченко, І. В. Плєскач,
О. В. Лещенко, Н. М. Пархоменко, В. О. Кричинська, 2008

формули $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$) дозволяє після обпалу при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ отримати однофазний матеріал з низьким ($1,0 \cdot 10^{-7}$) ТКЛР в інтервалі температур до $800\text{ }^\circ\text{C}$. В той же час заміна калію на цезій призводила до підвищення середнього значення ТКЛР у 1,5 рази та переводу співвідношення $\Delta c/c$ (відносне подовження по осі c елементарної ячейки кордієриту) із області негативних значень в область позитивних.

Більш широкі можливості для створення керамічних композитів, склокераміки та отримання різного роду виробів відкриває застосування гранульованого скла кордієритового складу [5]. Гранули піддають термічній обробці при температурах $850\text{—}950\text{ }^\circ\text{C}$ для утворення зародків кристалів, далі — при $1300\text{—}1410\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 год — для повної кристалізації кордієриту. Кордієритові гранули характеризуються малим ТКЛР при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і можуть бути використані для одержання кераміки з підвищеною термостійкістю.

Експериментальна частина

У даній роботі виконано дослідження процесів фазоутворення в умовах динамічного й статичного обпалів загартованих стекел і трикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$ в області складів, межуючих з кордієритом стехіометричного складу, та визначено області складів з гранично низьким тепловим розширенням.

В якості вихідних матеріалів було використано оксиди магнію, алюмінію та кремнієву кислоту кваліфікації ЧДА. Плавку трикомпонентних сумішей ($T_{\text{плавки}} = 1600\text{ }^\circ\text{C}$), виготовлених сумісним мокрим помелом, проводили в графітових тиглях з використанням високочастотного нагрівання та концентрованого світлового потоку (установка Уран) на гарнісажі з дослідних шихт. У всіх випадках для виготовлення скла розплав піддавали різкому охолодженню. Після цього зразки стекел подрібнювали до розміру часток $7\text{—}10\text{ мкм}$. Фазові перетворення в стеклах досліджували в умовах динамічного і статичного нагрівання, використовуючи методи диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів, електронної мікроскопії. Ділатометричні дослідження проводили на зразках стекел розмірами $5 \times 5 \times 50\text{ мм}$, виготовлених за традиційною керамічною технологією ($T_{\text{спікання}} = 1350\text{ }^\circ\text{C}$), за допомогою ділатометра ДКВ-5 в температурному інтервалі $20\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$.

Результати та їх обговорення

Область досліджених складів трикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$ наведена на рис. 1. Вона охоплює склади, що межують зі стехіометричним та розміщені по лініях триангуляції, які сполучають точку, котра відповідає складу кордієриту, з точками на сторонах концентраційного трикутника відповідно до складу муліту (М), кремнезему (С), енстатиту (ЕН), форстеріту (Ф), а також двом іншим розрізам з індексами МЛ і МЛТ.

На рис. 2 наведено термограми стекел серії С, як найбільш простих, відносно інших складів, оскільки домішковими фазами, супутніми кордієриту, є склофаза, тридиміт та муліт. Утворення кристалічних фаз (кордієриту, муліту, шпінелі та енстатиту) в досліджених складах стекел здійснюється в інтервалі температур $900\text{—}1220\text{ }^\circ\text{C}$. Кордієрит, як переважна фаза, кристалізується в α -формі з чітко визначеними тепловими

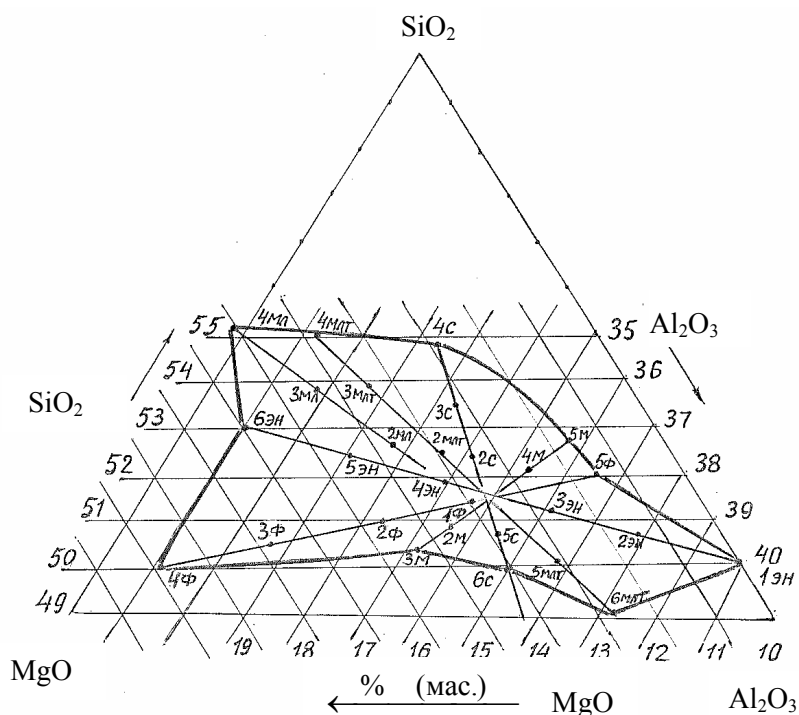


Рис. 1. Область складів в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$, підданих плавленню при температурі $1600\text{ }^\circ\text{C}$ з наступним загартуванням скла.

ефектами (рис. 2) в межах температур $990\text{—}1020\text{ }^\circ\text{C}$ (в залежності від вмісту SiO_2 і Al_2O_3). Слабкі екзотермічні піки в межах температур $900\text{—}980\text{ }^\circ\text{C}$ вказують на утворення муліту та шпінелі. Максимуми піків, що відповідають утворенню енстатиту, слабо ідентифікуються з-за їх близького розміщення до таких для кордієриту.

Певних закономірностей впливу хімічного та фазового складів дослідних зразків на температуру кристалізації кордієриту не встановлено. Більш за все, вирішальний вплив у даному випадку визначає ступінь перегріву розплаву. Від нього залежать число центрів кристалізації, конфігурація та розміри комплексних кремнекисневих і кремнеалюмокисневих поліаніонів, що створюють шари з двомірних кільцевих співчленувань типу $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ і $n[\text{Al}_x\text{Si}_{2-x}\text{O}_5]^{2-}$ [8].

Збільшення вмісту катіонів Si^{4+} приводить до підвищення ступеню полімерізації силікатного розплаву внаслідок зростання долі направлених ковалентних зв'язків (ступінь ковалентних $\text{Si}^{4+}\text{—O}^{2-}$ зв'язків складає 50%). В результаті цього серед звичайних структур, характерних для даного типу розплаву, з'являються радикали каркасного типу, найбільш здатні до склоутворення. Ці може приводити до підвищення температури кристалізації скла.

У випадку збільшення концентрації іонів Al^{3+} і Mg^{2+} одночасно зростає доля іонних зв'язків в розплаві. Це зумовлює появу простої сітчастої структури, яка значно полегшує утворення кристалічної фази в процесах кристалізації скла. Як правило, поява другого або третього екзотермічного ефекту на кривих ДТА підтверджує багатофазний склад закристалізованих стекол, а також збільшення ТКЛР. При температурах кристалізації

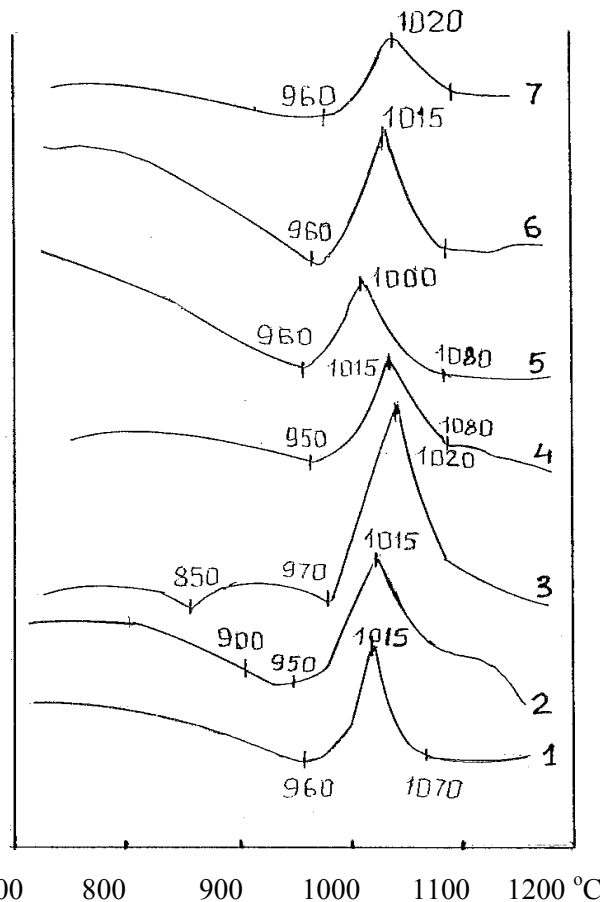


Рис. 2. Екзотермічні ефекти на термограмах кристалізації стекол серії С: 1 — 6С; 2 — 5С; 3 — 5С (обпал 830 °С, 5 год); 4 — 3С; 5 — 2С; 6 — 6С (обпал 830 °С, 5 год); 7 — 4С.

($T = 980\text{—}1020$ °С) розміри кристалів кордієриту складають 0,5—2,0 мкм. В усіх дослідних зразках виявлено вміст скла до 15% (мас.).

Після спікання при температурі 1350 °С протягом 2 год розміри кристалів кордієриту збільшились до 5—10 мкм. Вміст склофази знизився до $\leq 2\%$ (мас.) практично у всіх досліджених складах, що є наслідком високої однорідності стекол за хімічним складом порівняно з сумішами оксидів.

У даній роботі було вивчено вплив попереднього обпалу стекол на температуру кристалізації, фазовий склад та розміри зерен кристалічних фаз. Протягом 5-годинного обпалу скла складу 5С при 850 °С зразок залишався рентгеноаморфним, хоча спостерігалась поява опалесценції. Максимум на кривій ДТА, відповідний точці кристалізації кордієриту, більш чітко виражений, об'ємний вміст кордієриту після обпалу при 1340 °С протягом 2 год був майже 100%. На розміри кристалів кордієриту і величину ТКЛР обпал практично не впливав.

Уведення в склад кордієритових стекол добавок K_2O (від 0,5 до 1,0% (мол.)) для заміщення відповідної кількості SiO_2 призводило до появи

в закристалізованих стеклах до 20% (об.) склофази, збільшенню середніх розмірів зерен кордієриту до 20—30 мкм (обпал при 1350 °С 2 год). Середнє значення ТКЛР при цьому складало $(2,36—2,38) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, що не підтверджене даними роботи [9] по створенню бездомішкової кордієритової фази з низьким тепловим розширенням.

Широко відомий метод регулювання кристалізації стекел за допомогою добавок важкорозчинних оксидів типу Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , які здатні створювати центри кристалізації. В роботі [6] досліджено вплив добавки до 25% (мас.) TiO_2 на термічні і механічні властивості стекел системи $\text{Al}_2\text{O}_3—\text{MgO}—\text{SiO}_2$ кордієритового складу. Автори відзначають глибоку перебудову структури скла під впливом добавки TiO_2 , зокрема різке зниження температури розм'якшення та зміну поведінки скла в області розм'якшення — зменшення ендотермічного ефекту на термограмах стекел.

В даній роботі отримано кордієритові стекла з домішками титанату алюмінію (3, 8 і 13% (мас.)) і досліджено особливості їх кристалізації в динамічних умовах (нагрів зі швидкістю 10 °С/хв) і після обпалу при 830 °С протягом 2 год. Низька (3% (мас.)) концентрація титанату алюмінію в динамічному режимі приводить до зміщення на 10 °С точки максимуму екзоэффекту на кривій ДТА в низькотемпературну область. При 8%-ній добавці титанату алюмінію температура кристалізації підвищується на 10 °С, а при введенні 13% (мас.) титанату алюмінію знижується на 35 °С. Температура розм'якшення скла при цьому залишається практично без змін на рівні 800 °С. Попереднє обпалення при 830 °С виявляє такий же температурний максимум кристалізації кордієриту, як і при добавці 8% (мас.) титанату алюмінію. Отримані результати в деякій мірі

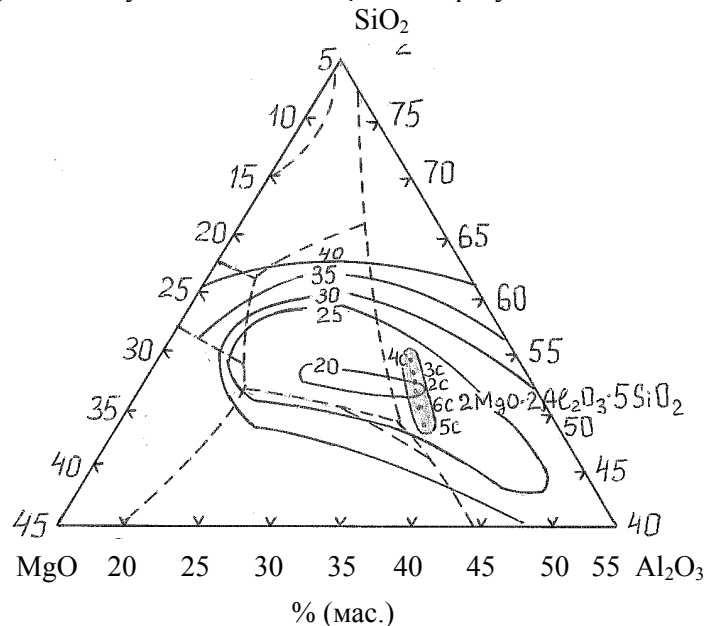


Рис. 3. Температурні коефіцієнти розширення сумішей трикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3—\text{MgO}—\text{SiO}_2$ згідно з роботами Белза і Кука (спікання при 1300 °С) і за даними власних досліджень (склади 2С—6С, кристалізація стекел).

відрізняються від даних роботи [9]. Це можна пояснити впливом Al_2O_3 , який залежно від концентрації може знаходитись в склі в шестерній або четверній координації, що в тому або іншому ступені впливає на кристалізацію кордієриту.

При 13%-ній добавці титанат алюмінію кристалізується із скла при більш низькій (900 °С) температурі, ніж кордієрит. Кристали Al_2TiO_5 , як центри кристалізації, значно знижують температуру виділення фази кордієриту. В тому випадку, коли концентрація титанату алюмінію недостатня для виділення його як індивідуальної фази при девітрифікації скла (8% (мас.) і менше), температура кристалізації кордієриту підвищується, тому що скло збагачується тугоплавкими оксидами, одночасно збільшуючи його в'язкість при співставних температурах.

Результати досліджень ТКЛР стекел 30 складів представлені в узагальненому вигляді на рис. 3. Як видно з наведених даних, в межах вузької області потрійної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$ виявляються значні коливання ТКЛР залежно від виду супутніх домішок кристалічної фази кордієриту. Найбільш низькі значення теплового розширення мають склади марки С, в яких поряд з кордієритом присутні домішки кристобаліту й муліту. Ці дані суттєво відрізняються від раніше опублікованих в роботі [10] результатів Белза і Кука. Наведена на рис. 3 область складів потрійної системи, які мають ТКЛР $20 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ та нижче, виглядає вузькою обмеженою смугою в слідуючих концентраційних межах (% (мас.)): 25—35 Al_2O_3 —13—24 MgO —52—54 SiO_2 . Слід відзначити, що ці результати були отримані авторами на дослідних зразках кордієриту, синтезованого із чистих оксидів, дані про його фазовий склад не приведені.

Висновки

З використанням методів фізико-хімічного аналізу вивчено процеси кристалізації загартованих стекел 30 складів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$, що прилягають до кордієриту стехіометричного складу.

Встановлено область складів, де при визначених температурно-часових умовах кристалізації можуть бути виготовлені однофазні керамічні матеріали з гранично низьким ТКЛР.

1. А. с. 1183491 СССР. Шихта для изготовления кордиеритовой керамики / Ю. И. Гончаров, Н. В. Сергеев, В. И. Шаров // Б. И. — 1985. — № 37.
2. Сергеев Н. Е., Гончаров Ю. И., Гришманова И. А. Синтез кордиерита из масс на основе хризотил-асбеста // Стекло и керамика. — 1990. — № 5. — С. 5.
3. А. с. 1474147 СССР. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / К. Т. Асланян, Р. В. Григорян, А. С. Гаспарян // Б. И. — 1989. — № 15.
4. Павлов В. Ф., Митрохин В. С. и др. Влияние добавки легкоплавких глин на образование кордиерита в керамических материалах // Сб. науч. исследований в области механизации технол. процессов разработки новых составов масс и глазурей. — М., 1982. — С. 57.
5. Hasselman D. P. H. Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock // J. Amer. Ceram. Soc. — 1970. — 53, No. 9. — P. 490.
6. Kobayashi Y., Sumi K., Kato E. // J. Ceram. Soc. Jap. — 1997. — 105. — P. 7.
7. Пархоменко М. А. Исследования по получению синтетических слюд и материалов на их основе: Дис. ... канд. техн. наук. — К., 1965. — 143 с.
8. Павликов В. Н., Юрченко В. А., Гармаш Е. П. Фазовые превращения в смесях пирофиллита с фторидом алюминия // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. — 1992. — 28, № 7. — С. 1515.
9. Палацкий А. Техническая керамика. — М.: Гос. Энергетич. изд-во, 1959. — С. 170.
10. Beals R. J. and Cook R. E. Low-expansion cordierite porcelains // J. Amer. Ceram. Soc. — 1952. — 35. — P. 53.