SAT–LB-P-2-CT(R)-06

LOW-TEMPERATURE GLASS-CERAMICS BASED ON SPODUMENE

Prof. Alexander Zaychuk, DcS
Dean of the Faculty of Equipment and Technology of Glass,
Ceramics, Building Materials and Food Production,
Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine
Tel.: +380562473697
E-mail: zaychuk_av@ukr.net

Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD
Department of Chemistry and Chemical Technologies
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse, Razgrad Branch
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Assoc. Prof. Amelina Alexandra, PhD
Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,
Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine
E-mail: amelinaalex@mail.ru

Vedmead Darina
Student of the Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine

Abstract: *In this work, the features of obtaining a low-temperature glass-ceramic of β-spodumene composition are investigated. In order to reduce the glass melting temperature, the original composition was chosen in the pseudoternary system Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (the content of B_2O_3 constant is 10 wt.%). It corresponded to the stoichiometric spodumene and was in close proximity to the eutectic with a temperature of 1260°C. The most rational mode of firing experimental glass-ceramics, obtained by the slip-casting method, has been experimentally established. The glass-crystalline material synthesized at 1000°C is represented by β-spodumen and residual glass phase, which causes a complex of high physical and technical parameters (water absorption of 0.11%, apparent density of 2.01 g/cm^3, compressive strength of 100 MPa, the temperature coefficient of linear expansion is $13{,}2\cdot10^{-7}$deg^{-1}).*

Keywords: *low-temperature glass-ceramic, firing, spodumene, glass phase, physico-technical indices.*

ВВЕДЕНИЕ

Стеклокристаллические материалы нашли широкое применение в машиностроении, электронной и авиационной отраслях промышленности, а также космической и ракетной технике. При этом одна из ведущих ролей принадлежит материалам, которые получают в различных алюмосиликатных системах и обладают высокими показателями термических, механических и физико-химических свойств. Изготовление стеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатных систем по классической ситалловой технологии является энергоемким (температура варки исходных стекол составляет 1600–1700°C), а также вносит ограничения на сложность форм изделий. Более широкие возможности для изготовления изделий сложных форм различных размеров дает применение керамической технологии. Стеклокерамика представляет собой материал, полученный путем направленной кристаллизации стекла. Однако в этом случае содержание катализатора может быть снижено или сведено к нулю, поскольку кристаллизация происходит во время обжига одновременно со спеканием, и роль катализатора выполняет высокая удельная поверхность частиц (Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M., 2013; Суздальцев Е.И., Зайчук Н.В., Рожкова Т.И., 2003). Протекание процесса направленной кристаллизации стекла позволяет получать материалы с уникальным сочетанием физико-механических, теплофизических и

функциональных свойств. Керамическим способом можно получать стеклокристаллические материалы с плотно спеченной и регулируемой пористой структурой. Порошковая технология по сравнению с ситалловой обеспечивает повышенную стабильность и воспроизводимость физико-химических свойств материалов. Температура обжига при этом преимущественно не превышает 1300°С (Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В., 2012; Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., 2004).

Целью данной работы было исследование возможности получения низкотемпературной стеклокерамики β-сподуменового состава с высокими физико-техническими показателями.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Для снижения температуры варки был выбран состав стекла в псевдотройной системе Li_2O – Al_2O_3 – SiO_2 (содержание B_2O_3 постоянное – 10 мас.%), который соответствовал стехиометрическому сподумену и находился в непосредственной близости к эвтектике с температурой 1260°С. Варку исходного стекла проводили в силитовой электрической печи в шамотных тиглях при температурі 1350°С в течении 1 ч. Полученное стекло характеризовалось температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) равным $60{,}7\cdot10^{-7}$ град$^{-1}$. После предварительного измельчения из него готовили водный шликер с влажностью 22–24%. Приготовленный шликер выстаивали в течении 4 ч. Образцы из стекла формовали методом шликерного литья в гипсовые формы. Отлитые образцы после сушки подвергали ступенчатой термической обработке сначала при температурах размягчения (600°С) и кристаллизации (760°С) стекла, которые были определены с помощью дифференциально-термических исследований (рис. 1), с 2-х часовой изотермической выдержкой, а затем в температурном интервале 950–1050°С с выдержкой в течении 1 ч.

Экспериментально установлено, что с повышением температуры обжига опытных образцов от 950 до 1000°С происходит существенное снижение их водопоглощения (В) и открытой пористости (П) до 0,11% і 0,22% соответственно (рис. 2). При этом повышается кажущаяся плотность (ρ) до 2,01 г/см^3 и как следствие предел прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) до 100 МПа. В процессе обжига опытных образцов выкристаллизовывается фаза β-сподумена – рис. 3, которая обуславливает низкие значения ТКЛР в пределах $(13{,}2–15{,}7)\cdot10^{-7}$ град$^{-1}$ (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры обжига является не целесообразным в связи с тем, что приводит лишь к несущественному улучшению физико-технических показателей. При этом усиливается процесс растворения β-сподумена в стеклорасплаве, о чем свидетельствует некоторое снижение интенсивности основных рефлексов с $d\cdot10^{-10}$ = 3,88; 3,45; 3,13; 1,87 м, которые ему соответствуют, на дифрактограмме образца, обожженного при 1050°С (рис. 3).

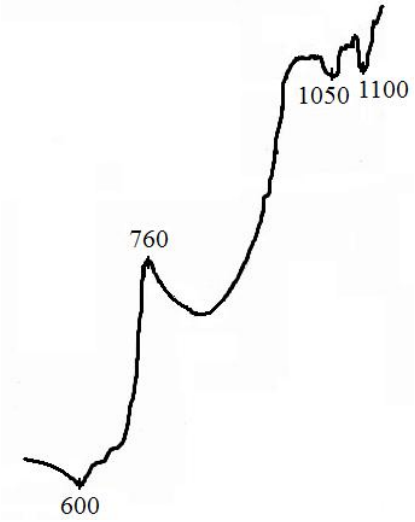

Рис. 1. Кривая дифференциально-термического анализа опытного стекла

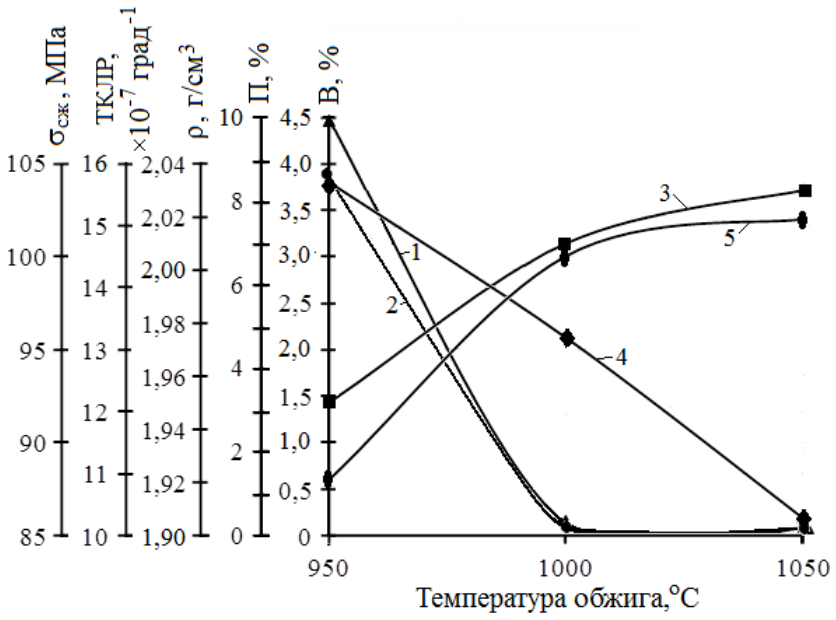

Рис. 2. Графики зависимости физико-технических показателей (1 – В, %; 2 – П, %; 3 – ρ, г/см^3; 4 – ТКЛР, ×10^{-7} град$^{-1}$; 5 – $\sigma_{сж}$, МПа;) сподуменовой стеклокерамики от температуры обжига

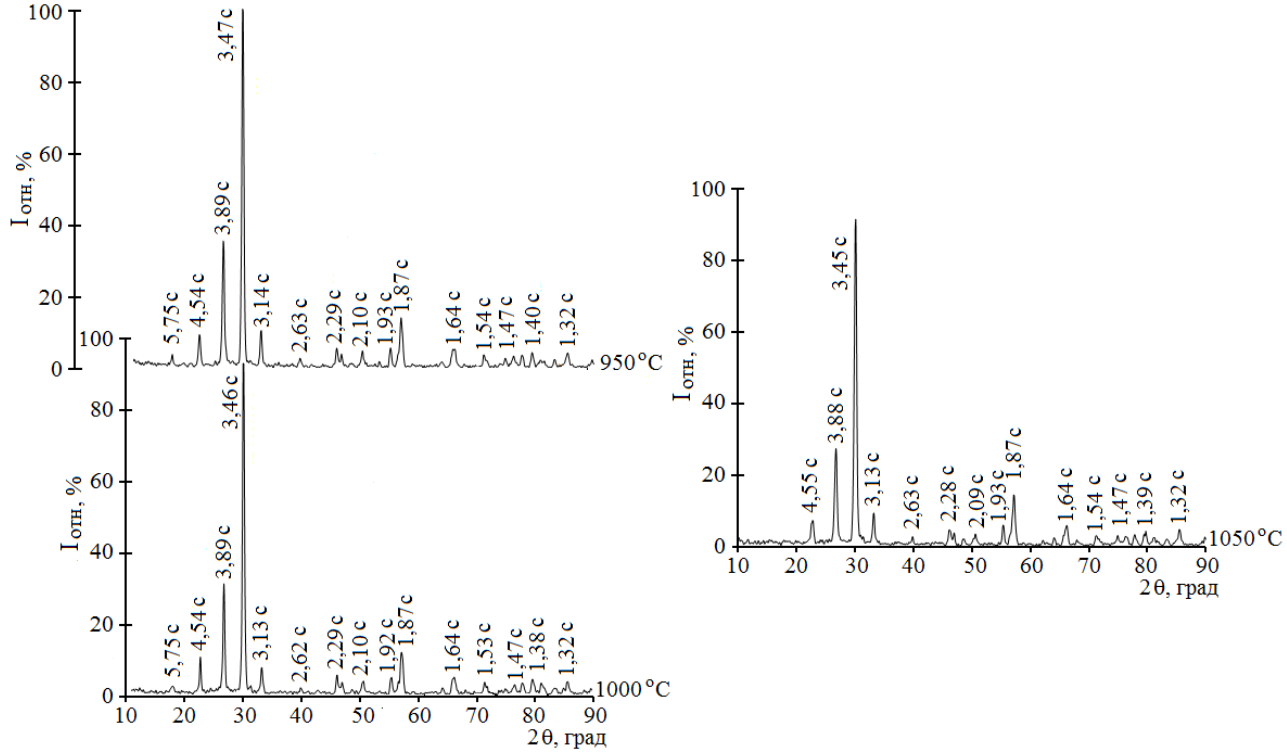

Рис. 3. Дифрактограммы опытной стеклокерамики

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований разработан низкотемпературный (температура обжига 1000°С; температура варки исходного стекла 1350°С) стеклокристаллический материал β-сподуменового состава, который характеризуется комплексом высоких физико-технических показателей (водопоглощение – 0,11%, кажущаяся плотность – 2,01 г/см^3, предел прочности на сжатие – 100 МПа, ТКЛР – 13,2·10^{-7} град).

REFERENCE

Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F (2013). The role of P_2O_5, TiO_2 and ZrO_2 as nucle-ating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass. *Journal of materials science*. no 48, 765–773.

Suzdal′tsev E.I., Zaichuk N.V., Rozhkova T.I. (2003). The Waste Used in the Production of Glass Ceramics of Lithium Alumina-silicate Composition. *Refractories and Industrial Ceramics.* Vol. 44, no 4, 273–276.

Sarkisov P.D., Orlova L.A., Popovich N.V. and others (2012). Protsessyi spekaniya i kristallizatsii pri poluchenii strontsiyanortitovoy steklokeramiki [Processes of sintering and crystallization in the production of strontium anorthite glass ceramics] *Glass and ceramics*. no 8, 14-16. (in Russian).

Suzdal′tsev E.I., Kharitonov D.V. (2004) Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*. Vol. 45, no 2, 88–90.