

УДК 666.632

О. И. САЛЫЧИЦ, Е. М. ДЯТЛОВА

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (II) И СТРОНЦИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ*Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 19.09.2006)*

Материалы на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ представляют значительный интерес для производства термостойких электроизоляционных керамических материалов, способных работать в условиях высоких температур, не разрушаясь и сохраняя высокие показатели электроизоляционных свойств. Сочетание низкого значения термического расширения и достаточно высоких электроизоляционных показателей позволяют рассматривать кордиеритовую керамику как один из наиболее перспективных керамических материалов в данной области исследования. Однако ряд недостатков данного материала (узкий интервал спекания, низкая плотность, высокая пористость, недостаточная механическая прочность) ограничивает область его применения [1]. В связи с этим в данной работе исследовано влияние оксидов железа (II) и стронция на структуру и свойства кордиеритовой керамики с целью модификации и уменьшения указанных недостатков.

На основании изученного теоретического материала проектирование составов керамических композиций было осуществлено на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ вблизи поля кристаллизации кордиерита. Были исследованы опытные составы, полученные в результате эквимолекулярной замены MgO на FeO и SrO до полного выведения MgO из системы. В качестве сырьевых материалов использовались глина огнеупорная Веселовского месторождения, тальк онотский, технический глинозем, карбонат стронция и химически чистый оксид железа (II). Опытные образцы получали методом полусухого прессования при давлении 20 МПа из порошкообразной массы влажностью 7 %. Спекание образцов проводили при температуре 1100, 1150 и 1200 °С в электрической печи с силитовыми нагревателями с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Физико-химические свойства опытных образцов оценивали по значениям усадки, водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности. Кажущаяся плотность образцов при замене MgO на FeO и SrO увеличивается, что объясняется уменьшением общей пористости, образованием более плотных кристаллических фаз, а также повышением плотности стекловидной фазы, обогащаемой оксидами железа и стронция, имеющими более высокую молекулярную массу по сравнению с оксидом магния (таблица).

Характеристика ионов X^{+2}

Ион X^{+2}	Ионный радиус, пм	Относительная атомная масса	Температура наиболее легкоплавкой эвтектики в системе $XO-Al_2O_3-SiO_2$, °С
Mg^{+2}	0,74	24,32	1345
Fe^{+2}	0,80	56,85	1083
Sr^{+2}	1,20	87,62	1320

Причем для составов, содержащих добавку оксида железа (II), снижение водопоглощения и пористости происходит более интенсивно и уже при 1150 °С водопоглощение принимает значения близкие к нулю. Это объясняется наличием легкоплавких эвтектик в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ и образованием первичного расплава уже при температуре $1083 \pm 5^\circ C$ [2], когда как наиболее легко-

плавкая эвтектика в трехкомпонентной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ соответствует 1345 ± 5 °С. С повышением температуры синтеза процессы массопереноса активизируются, особенно в случае жидкофазного спекания, так как увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость, повышается проникающая способность в микрокапилляры. При этом пористость материала заметно уменьшается (как открытая, так и закрытая), вследствие чего снижается водопоглощение образцов и повышается их кажущаяся плотность. Кроме этого, при увеличении температуры синтеза накопление расплава приводит к уплотнению материала и увеличению усадки образцов в процессе обжига.

Исследование взаимосвязи температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) опытных образцов от исходного состава и температуры синтеза показало сложную зависимость от указанных факторов. Значения ТКЛР образцов находятся в очень широких пределах от $8,30 \cdot 10^{-6}$ до $1,72 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} . Особенно сильно ТКЛР зависит от состава (рис. 1). Наибольшее снижение температурного расширения в процессе нагревания образцов наблюдается при введении добавки FeO, что может быть вызвано образованием железосодержащей малорасширяющейся кристаллической фазы (феррокордиерит). Добавки SrO также способствуют понижению температурного коэффициента расширения кордиеритовой керамики. Повышение температуры спекания от 1100 до 1200 °С способствует снижению ТКЛР для всех изученных составов, что обусловлено более интенсивным выделением малорасширяющихся кристаллических фаз. Довольно высокие значения ТКЛР для исходного состава объясняются предполагаемым отсутствием кордиерита в составе керамики в связи с недостаточной температурой синтеза. Известно [2], что выделение кордиерита начинается при температуре выше 1200°С, так как его образование идет через промежуточный энстатит, кварцеподобную кристаллическую фазу. Это, безусловно, сказывается на значениях ТКЛР, которые в ряду температур обжига 1150–1200 °С изменяются от $8,3 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} , что превышает ТКЛР чистого кордиерита ($1,4-2,0$) $\cdot 10^{-6}$ K^{-1} [2].

Степень электропроводности керамики оценивали по показателю удельного объемного электрического сопротивления, величина которого, как и предполагалось, довольно высока (рис. 2). Добавки SrO оказывают эффективное влияние на снижение электропроводности, т. е. на увеличение электрического сопротивления. Электропроводность керамики носит в основном ионный характер. Ионы Sr^{+2} при одинаковом заряде обладают большими размерами по сравнению с ионами Mg^{+2} (таблица) и способствуют более плотной упаковке структурных элементов, вследствие чего тормозят движение ионов щелочных металлов стекловидной фазы, понижая электропроводность всей системы. Такое явление вводимых ионов Sr^{+2} составляет сущность нейтрализационного эффекта [3]. Добавки FeO в кордиеритовую керамику не приводят к снижению электропроводности, а способствуют ее увеличению вследствие близости ионных радиусов ионов Fe^{+2} и Mg^{+2} , а также за счет образования более легкоплавких эвтектик и увеличения количества стекловидной фазы, ионы которой более подвижны по сравнению с ионами кристаллической фазы. Можно также предположить, что катион железа способен менять степень окисления $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$, что является причиной возникновения электронной проводимости. Однако показатели удельного объем-

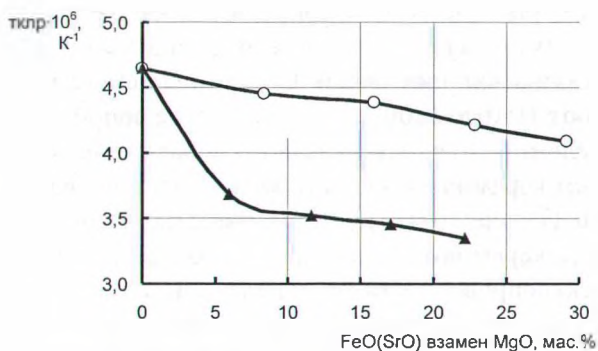


Рис. 1. ТКЛР образцов в зависимости от содержания FeO—▲ и SrO—○. Температура обжига 1150 °С. Температура измерения 400 °С

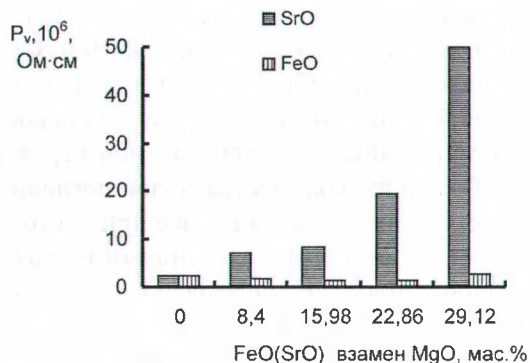


Рис. 2. Удельное объемное электрическое сопротивление образцов в зависимости от содержания FeO и SrO. Температура обжига 1150 °С. Температура измерения 600 °С

ного электрического сопротивления железосодержащих образцов высоки и отвечают требованиям электроизоляции печей. С повышением температуры от 1150 до 1200 °С электрическое сопротивление увеличивается, что связано с более полным спеканием керамического материала, образованием плотной, беспористой структуры. Известно [3], что газовая фаза керамики существенным образом влияет на электропроводность материала, снижая его электрическую прочность за счет ее частичной ионизации.

Исследование фазового состава материалов методом РФА показало, что все образцы полиминеральны. Фазовый состав исходного материала (рис. 3, а), синтезированного при температуре 1100 °С, представлен клиноэнстатитом, энстатитом, кварцем, незначительным количеством муллита и шпинели. В наибольшем количестве представлена кварцсодержащая кристаллическая составляющая. Наличие кордиеритовой фазы в данном составе незначительно. При дальнейшем повышении температуры обжига до 1200 °С содержание кордиеритовой фазы заметно возрастает при одновременном уменьшении количества кристаллического кварца, что, несомненно, сказывается на термическом расширении образца, которое достигает своего минимального значения. Сопутствующими фазами являются клиноэнстатит, муллит и незначительное количество остаточного кристаллического кварца.

В результате полной эквимолекулярной замены оксида магния на оксид железа (II) качественный фазовый состав керамики изменяется, но система также остается полиминеральной (рис. 3, б). Уже при температуре 1100 °С на рентгенограмме фиксируется образование новой кристаллической фазы – железистый кордиерит ($2\text{FeO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Вследствие близости ионных радиусов ионов Fe^{+2} и Mg^{+2} , оксид железа встраивается в кристаллическую решетку кордиерита ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), образуя железистый кордиерит, что влияет на снижение термического расширения керамики [3]. Сопутствующими железистому кордиериту фазами являются фаялит ($2\text{FeO}\cdot \text{SiO}_2$), герцинит ($\text{FeO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Содержание кристаллического кварца в данном образце при температурах синтеза как 1100, так и 1150 °С заметно меньше, чем в образцах исходного состава. По-видимому, растворение кварца при данных температурах, которые значительно ниже температуры его плавления, можно объяснить разрывом связей Si–O–Si, обеспечивающих непрерывность сетки кремнекислородных тетраэдров, с образованием оборванных между тетраэдрами связей Fe–O–Si.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии показало, что условия синтеза и состав исходной композиции оказывают большое влияние на образование структурных группировок и формирование пространственной структуры материала. ИК-спектры характеризуются наличием большого количества полос поглощения в области частот от 400 до 1300 см^{-1} . Наиболее широкая и интенсивная полоса при частотах 920–1100 см^{-1} (9,1–10,8 мкм) обусловлена, главным образом, валентными колебаниями тетраэдрической связи O–Si–O, которая является общей для всех силикатов [4]. На спектре образца исходного состава, обожженного при температуре 1000 °С, имеется дуплет при частоте 778 и 796 см^{-1} , что характерно для кварцевой модификации кремнезема. Наличие полосы поглощения в низкочастотной области с максимумом при 460 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями связи Si–O (под прямым углом к оси связи).

Увеличение температуры спекания образцов до 1100 °С видимых изменений структурных группировок не вызывает, однако при температуре спекания 1200 °С наблюдаются разительные изменения ИК-спектра: исчезает дуплет характерный для кварца или кварцеподобной фазы, по-

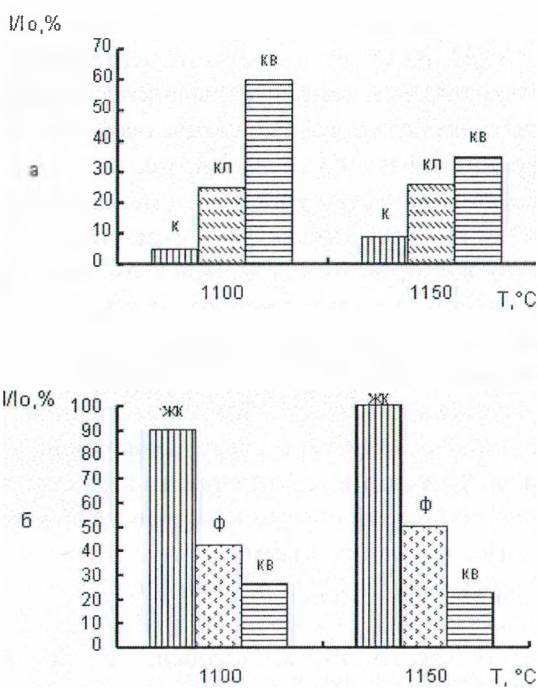


Рис. 3. Относительная интенсивность выделения кристаллических фаз от температуры обжига: а – исходный состав: к – кордиерит; кл – клиноэнстатит; кв – кварц; б – полная эквимолекулярная замена MgO на FeO: жк – железистый кордиерит; ф – фаялит; кв – кварц

являются адсорбционные полосы, характерные для кольцевых структур из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в решетке силикатов. Известно, что из кольцевых сочленений может слагаться как структура каркасных силикатов, так и структуры с меньшей степенью полимеризации. Таким образом, полосы при частотах 1102, 955, 770, 581, 586 см^{-1} относятся к шестичленным кольцам из шести тетраэдров $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ или $[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ [4]. Следует отметить, что без изменений при повышении температуры спекания остается полоса поглощения в низкочастотной области (460 см^{-1}) обусловленная деформационными колебаниями, которые в меньшей степени зависят от структурных превращений. Замена MgO на FeO приводит к незначительному видоизменению спектра исходного состава. Катион Fe^{+2} вследствие близости значений ионных радиусов ионов Fe^{+2} и Mg^{+2} (таблица) встраивается в кристаллическую решетку кордиерита и, замещая ион Mg^{+2} , способствует активному формированию железистого кордиерита. Это подтверждается наличием полос поглощения в средне- и низкочастотных областях ($670, 640, 581, 568 \text{ см}^{-1}$). Имеют место также дуплетные полосы поглощения характерные для кварца и полоса в низкочастотной области при 460 см^{-1} . Необходимо отметить, что согласно данным [4], чем больше масса атома, участвующего в структурной группировке, тем больше частота адсорбционных полос поглощения. В данном случае катион Mg^{+2} с массой 24,32 замещается катионом Fe^{+2} с массой 56,85, что определенным образом влияет на степень деформации тетраэдров и их пространственное расположение.

Таким образом, полученные результаты дают основания полагать о положительном влиянии эквимолекулярной замены MgO на FeO и SrO на структуру и свойства кордиеритовой керамики: интенсификацию спекания и создания в ее структуре железо- и стронцийсодержащих композиций, обладающих высокой плотностью, малыми значениями ТКЛР и водопоглощения, а также высокими показателями электроизоляционных свойств, что обуславливает возможность применения данного материала для электроизоляции индукционных печей и электрических печей сопротивления.

Литература

1. Кордиеритовая керамика – перспективный термостойкий материал / Г. И. Бердов, В. З. Гиндулина, А. А. Гусев, М. Г. Корпачев и др. // Наука – производству. 2002. № 2. С. 13–15.
2. Т о р о п о в Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. М., 1972.
3. Б а л к е в и ч В. Л. Техническая керамика. М., 1984.
4. П л ю с н и н а И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.

SALYTCHITS.O. I., DYATLOVA E. M.

EFFECT OF IRON (II) AND STRONTIUM OXIDES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF CORDIERITE CERAMICS

Summary

Positive effect of iron (II) and strontium oxides on structure and properties of cordierite ceramics has been investigated. The intensification of the process of sintering and formation of crystal components with low thermal expansion and high electroinsulation parameters in its structure has been established.