УДК 546.47'623'284:[544.344.015.2:544.032.2'4]

О. И. Салычиц, ассистент (БГТУ);

С. Е. Орехова, кандидат химических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ 2ZnO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Изучена кинетика процессов фазообразования алюмината цинка $ZnAl_2O_4$ в реакционных смесях состава $2ZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и в реакционных смесях того же состава, предварительно термически и механически обработанных. Рассчитаны значения констант кинетических уравнений и энергий активации данных процессов. Установлено, что предварительная обработка реакционных смесей $2ZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ приводит к увеличению скорости превращения в ходе процессов фазообразования без изменения качественного состава продуктов взаимодействия. Активизация процессов фазообразования в реакционных смесях, подвергнутых предварительной обработке, способствует получению керамики с требуемыми физико-химическими, тепло-и электрофизическими свойствами при температурах синтеза на $250-300^{\circ}C$ ниже по сравнению с материалом, полученным из предварительно не обработанных реакционных смесей.

Kinetics of processes of phases formation of zinc aluminate $ZnAl_2O_4$ in the reaction mixtures of $2ZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ composition and in the reaction mixtures of the similar composition thermal and mechanical pretreated are studied. The values of constant of kinetic equations and the energy of activation of these processes are calculated. It is established, that preliminary treatment of reaction mixtures $2ZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ leads to increase in the rate of transformation during processes of phases formation without change of qualitative composition of reaction products. Acceleration of processes of phases formation in the thermal and mechanical pretreated reaction mixtures promotes synthesis of ceramics with objective physicochemical, thermo- and electrophysical properties at the synthesis temperatures, which are 250–300°C less than synthesis temperatures of ceramics, synthesized from untreated reaction mixtures.

Введение. В результате исследования процессов фазообразования в системе, модифицированной оксидами металлов различной природы, (2-x)MgO · xЭO(Э₂O) · 2Al₂O₃ · 5SiO₂ (x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2), где Э – Mn (II), Fe (II), Cu (II), Cu (I), Zn [1–4], установлена целесообразность применения оксидов ZnO, MnO [5] и FeO в качестве модифицирующих добавок для получения термостойких электроизоляционных керамических материалов.

Введение в исходный состав реакционной смеси, соответствующий химическому стехиометрическому составу (мас. %) алюмосиликата магния (кордиерит) $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (MgO – 13,8; Al_2O_3 – 34,9; SiO₂ – 51,3), оксидов MnO, FeO, ZnO по разному влияет на состав и свойства полученных керамических материалов (табл. 1).

Так максимальная механическая прочность при изгибе (оизг) наблюдается для образцов материала, модифицированного оксидом FeO [6], значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) оказываются наименьшими для образцов материала, полученного на основе системы, модифицированной оксидом MnO [3], а для образцов цинксодержащего материала характерны большие значения удельного объемного электрического сопротивления (ρ_V) [4]. При этом значения всех исследованных физико-химических (кажущаяся плотность ркаж, открытая пористость П₀, $\sigma_{\rm изг}$), тепло- и электрофизических (ТКЛР, ρ_V) характеристик изученных материалов удовлетворяют требованиям ГОСТ 20419-83 и ТУ РБ 100354659.065-2007, предъявляемым к термостойким и электроизоляционным керамическим материалам.

Таблица 1

Физико-химические, тепло- и электрофизические свойства керамических материалов, полученных на основе систем MgO (MnO, FeO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂

Система	Температура синтеза, °С	ТКЛР · 10 ⁶ , К ⁻¹	<i>ρν</i> , Ом∙см	σ _{изг} , МПа	$ ho \cdot 10^{-3}$, кг/м 3
$MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	1350-1450	1,0-3,0	$10^9 - 10^{10}$	50,0	1,85–2,10
$MgO (MnO) - Al_2O_3 - SiO_2$	1050-1150	0,7–2,3	$(0,6-1,5) \cdot 10^{11}$	52,7–59,9	2,25–2,54
$MgO (FeO) - Al_2O_3 - SiO_2$	1150-1250	1,3–3,1	$(2,1-3,7) \cdot 10^{10}$	67,2–91,5	2,51–2,91
$MgO (ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$	1150-1250	1,7–2,2	$(2,4-3,5) \cdot 10^{11}$	54,2–79,2	2,34–2,59

В результате математической обработки полученных экспериментальных данных с использованием метода математической статистики установлено, что лучшим комплексом физико-химических, тепло- и электрофизических свойств среди исследованных материалов обладают образцы, полученные на основе системы, модифицированной оксидом цинка $(2 - x)MgO \cdot xZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (табл. 1).

Модифицирующее влияние оксида цинка усиливается по мере увеличения степени замещения MgO на оксид ZnO в составе (2 - x)MgO · xZnO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂ и достигает своего максимального действия при полном эквимолекулярном замещении (x = 2) MgO на ZnO (табл. 2).

Экспериментально установлено, что закономерности процессов фазообразования в исследуемых модифицированных системах зависят от природы модифицирующих оксидов (MnO, FeO, Cu₂O, CuO, ZnO) и удовлетворительно описываются диффузионной моделью [1].

Активность твердофазных компонентов реакционных смесей определяется не только их кристаллохимической природой (заряд, радиус иона), но и степенью совершенства кристаллической решетки исходного компонента, что во многом обусловлено способами приготовления и обработки исходных сырьевых материалов.

Исходя из вышесказанного, целью работы было определение влияния предварительной механической и термической обработки реакционных смесей на фазовый состав, свойства и кинетику процессов образования керамических материалов в системе 2ZnO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂.

Основная часть. Исследовались опытные образцы, полученные с использованием природных (минеральных) сырьевых компонентов (серия Z) и предварительно термически и механически обработанных реакционных смесей (серия ZM).

Синтез образцов серии Z проводили методом полусухого прессования порошкообразной реакционной смеси природных сырьевых компонентов (глина Веселовского месторождения, технический глинозем) и оксида цинка (марка «хч») с последующей высокотемпературной обработкой полученных заготовок в электрической печи SNOL 7,2/1300 при температурах 1050, 1100, 1150, 1200 и 1250°С. Состав реакционной смеси серии Z (мас. %): глина – 73,8; технический глинозем – 4,7; оксид цинка – 21,5.

Для синтеза опытных образцов серии ZM в качестве исходного сырьевого компонента использовали материал, полученный в результате термической обработки при температуре 1100°С спрессованной методом полусухого прессования порошкообразной реакционной смеси серии Z и затем механически обработанный путем тщательного измельчения полученного керамического конгломерата в агатовой ступке до остатка на сите с размерами ячеек 0,063 мм – 1–2%.

При получении опытных образцов серии ZM методом полусухого прессования в качестве технологической связки и увлажнителя использовали 2%-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Последующую температурную обработку полученных заготовок проводили в электрической печи SNOL 7,2/1300 при температурах 900, 950, 1000, 1050°С.

Результаты исследования физико-химических свойств, структуры и фазового состава опытных образцов позволяют считать, что предварительная механическая и термическая обработка реакционных смесей интенсифицирует процессы фазообразования и спекания в исследуемых композициях.

Как видно из представленных на рис. 1 в виде гистограмм результатов исследования методом РФА, качественный фазовый состав образцов серий Z и ZM идентичен и представлен в основном алюминатом цинка ZnAl₂O₄.

Сопутствующими фазами являются ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 , Al_2O_3 и SiO_2 (α -кварц). Однако для образцов серии ZM, полученных из предварительно обработанных смесей, интенсивности рентгеновских линий $ZnAl_2O_4$ и Zn_2SiO_4 превышают, а интенсивности рентгеновских линий SiO₂ значительно меньше интенсивностей аналогичных линий, полученных при исследовании образцов серии Z, синтезированных из смесей, не подвергавшихся предварительной обработке.

Таблица 2

Физико-химические, тепло- и электрофизические свойства керамических материалов состава MgO (ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂, синтезированных при температуре 1100–1250°C

Содержание добавки ZnO, мас. %	ТКЛР · 10 ⁶ , К ⁻¹	$\rho_V \cdot 10^{-11}$, Ом·см	σ _{изг} , МПа	$ ho_{\text{каж}}\cdot 10^{-3}$, кг/м 3
6,7	2,2–2,5	0,7–2,4	50,2-79,2	2,30–2,34
13,0	2,1–2,3	0,8–2,8	49,8–74,2	2,38–2,43
18,9	2,0–2,3	1,0-3,1	45,3-67,5	2,36–2,40
24,4	1,7–2,1	1,1–3,5	41,3–54,2	2,44–2,59



Рис. 1. Гистограмма с накоплением интенсивностей дифракционных максимумов кристаллических составляющих образцов материала серий Z и ZM

Согласно результатам исследования процессов, происходящих при нагревании реакционных смесей серий Z и ZM, методом комплексного термического анализа (рис. 2) в реакционной смеси серии ZM уже при температурах 280–350°С имеет место процесс образования кристаллов цинксодержащей фазы, что подтверждается наличием экзоэффекта на кривой ДТА порошкообразной реакционной смеси серии ZM в указанном интервале температур.



исследуемых порошкообразных масс серии ZM

На кривой ДТА реакционной смеси серии Z экзоэффект, связанный с образованием цинксодержащей кристаллической фазы, находится в интервале температур 800–900°С (рис. 3).



порошкообразной массы серии Z

По мере увеличения температуры вторичного обжига образцов серии ZM высоты наиболее интенсивных рентгеновских линий $ZnAl_2O_4$ и Zn_2SiO_4 увеличиваются, а линий SiO_2 и Al_2O_3 закономерно уменьшаются (табл. 3).

Таблица 3

Высоты наиболее интенсивных рентгеновских линий (мм) на дифрактограммах образцов серии ZM и исходного материала для их синтеза

Соеди- нения	Исходный материал, по- лученный при температуре 1100°С	Образцы серии ZM,			
		полученные при различных температурах обжига			
		Температура обжига, °С			
		900	950	1000	1050
$ZnAl_2O_4$	84,0	94,0	97,0	119,0	120,0
Zn ₂ SiO ₄	28,5	28,9	29,3	29,7	33,7
Al ₂ O ₃	8,0	7,0	6,5	6,5	4,0
SiO ₂	69,0	54,0	28,5	22,5	18,0

Из представленных на рис. 4 и 5 зависимостей значений ρ_V и ТКЛР образцов от температуры синтеза видно, что для образцов серии ZM по сравнению с образцами серии Z характерны более высокие значения ρ_V и более низкие значения ТКЛР, что может быть обусловлено не только количеством образующихся соединений, но и степенью совершенства их структуры.



Четкая выраженность и отсутствие мультиплетности наиболее интенсивных рентгеновских пиков алюмината цинка на дифрактограммах образцов серии ZM по сравнению с образцами серии Z (рис. 6) свидетельствуют о более совершенной структуре кристаллов цинковой шпинели, образующихся в предварительно термически и механически обработанных реакционных смесях в области температур изотермического обжига 1000–1050°С.



Рис. 5. Гистограмма зависимости ТКЛР образцов от температуры их термообработки (температура измерения 400°С)



Рис. 6. Дифрактограммы реакционных смесей серий Z и ZM при различных температурах (t, °C)и времени термообработки $(\tau, ч)$. Смесь серии Z: $a - t = 1100, \tau = 1$. Смесь серии ZM: $\delta - t = 900, \tau = 3; e - t = 1000, \tau = 1;$ $e - t = 1000, \tau = 2; \partial - t = 1000, \tau = 3; e - t = 1050, \tau = 1; m - t = 1050, \tau = 2; u - t = 1050, \tau = 3$

Формирование соединений с упорядоченной кристаллической решеткой с минимальным количеством дефектов обуславливает малую подвижность ионов особенно при низких температурах, чем объясняется более высокое значение электросопротивления образцов серии ZM по сравнению с образцами серии Z при 100°C (рис. 4).

Небольшую разницу в значениях ρ_V для образцов материалов серий Z и ZM при температуре 600°C (рис. 4) можно объяснить тем, что при более высоких температурах электросопротивление определяется кристаллохимической природой собственных ионов кристаллической решетки соединения.

Меньшие значения ТКЛР для образцов серии ZM, полученных при температуре 1050°С, по сравнению со значениями этой характеристики для образцов серий Z (рис. 5) объясняются увеличением в их составе количества цинксодержащей кристаллической составляющей, а также меньшей дефектностью и большей упорядоченностью структуры материала серии ZM по сравнению с материалом серии Z. Этими же причинами обусловлены более высокие показатели прочности при изгибе для материалов серии ZM по сравнению с материалами серии Z (рис. 7).



Изучение влияния предварительной термической и механической обработки реакционных смесей на кинетику процессов фазообразования в исследуемой системе проведено методом качественного РФА. Изотермический обжиг образцов проводили при температуре от 900 до 1250°С через каждые 50°С с изотермической выдержкой в течение от получаса до 3 ч.

На рис. 8 представлены зависимости степени превращения в ходе реакции фазообразования алюмината цинка от времени изотермической выдержки при различных температурах.



Рис. 8. Зависимость степени превращения (α) от продолжительности взаимодействия (τ) в ходе реакции образования алюмината цинка в реакционных смесях серий Z (a) и ZM (δ)

В течение первых 30–45 мин изотермического обжига при 1000°С степень превращения в ходе реакции фазообразования $ZnAl_2O_4$ в образце, полученном из предварительно термически и механически обработанной реакционной смеси, достигает 70–75% (рис. 8, δ). Это, как уже указывалось, вызвано повышением активности исходных компонентов в процессе взаимодействия в исследуемой системе серии ZM.

Предварительная термическая обработка реакционной смеси способствует образованию в ее составе кристаллов цинковой шпинели с высокой степенью искажения кристаллической решетки из-за того, что при температуре предварительного обжига образцов не происходит полного завершения реакции фазообразования ZnAl₂O₄. Дальнейшая механическая обработка материала в результате его измельчения под влиянием ударов и трения сопровождается накоплением избыточной поверхностной энергии, что приводит к увеличению активности элементов кристаллической решетки ZnAl₂O₄ при последующей изотермической термообработке, и способствует увеличению скорости фазообразования и спекания, особенно при низких температурах обжига.

По мере увеличения температуры и продолжительности обжига реакционной смеси скорость увеличения степени превращения значительно уменьшается (рис. 8), что объясняется исправлением дефектной структуры и образованием кристаллов ZnAl₂O₄ с более совершенной структурой в этих условиях.

Математическая обработка экспериментальных данных по кинетике образования цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$ дает основания считать, что процессы ее образования в системе $2ZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями Гинстлинга – Броунштейна (1) и Яндера (2) для реакционных смесей серий Z и ZM соответственно:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{\Gamma B}\tau; \qquad (1)$$

$$\left(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = K_{\mathfrak{R}}\tau, \qquad (2)$$

где α – степень превращения; $K_{\Gamma b}$ и K_{π} – константы уравнений Гинстлинга – Броунштейна (Г-Б) и Яндера (Я), ч⁻¹; τ – время изотермической выдержки, ч;

Значения констант кинетических уравнений $(K_{\Gamma F} \ u \ K_{\Re})$ и энергий активации (E_A) , полученных в результате математической обработки экспериментальных данных [1] с использованием выбранных кинетических уравнений (1) и (2), для различных температур приведены в табл. 4.

Таблица 4

Серия	Температура обжига, °С	Е _А , кДж/моль	$K \cdot 10^2, \mathrm{y}^{-1}$	Условное обозначение уравнения
Z	1100	272 ± 13	$2,13 \pm 0,50$	Г-Б
	1150		$5,47 \pm 0,90$	
	1200		$10,44 \pm 1,00$	
ZM	900	35 ± 10	$5,73 \pm 0,15$	Я
	950		$6,20 \pm 0,40$	
	1000		$7,71 \pm 1,20$	
	1050		$8,62 \pm 1,20$	

Константы кинетических уравнений и энергии активации реакций образования ZnAl₂O₄ в системе ZnO – Al₂O₃ – SiO₂

Значительная активизация процессов диффузионного взаимодействия при использовании предварительно термически и механически обработанной реакционной смеси серии ZM приводит к снижению энергии активации образования ZnAl₂O₄ почти на порядок по сравнению со значением этой характеристики для реакционной смеси серии Z (табл. 4).

Заключение. Предварительная термическая и механическая обработка реакционных смесей $2\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ приводит к повышению степени превращения во времени в ходе реакции фазообразования без изменения качественного состава продуктов взаимодействия. При этом при более низких температурах изотермического обжига 1000–1050°C образуются кристаллы цинковой шпинели ZnAl₂O₄ с более совершенной структурой, что способствует улучшению физико-химических, тепло- и электрофизических свойств материала.

Активизация процессов спекания и фазообразования в реакционных смесях состава 2ZnO $\cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, подвергнутых предварительной термической и механической обработке, способствует получению керамического материала с требуемыми физико-химическими ($\sigma_{\rm изr} = 57-58,9$ МПа), тепло- и электрофизическими (ТКЛР (0,7–2,2) $\cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $\rho_V =$ = (0,8–1,0) $\cdot 10^{11}$ Ом·см) свойствами при температурах синтеза на 250–300°С ниже по сравнению с материалом, полученным из предварительно не обработанных реакционных смесей.

Литература

1. Салычиц, О. И. Кинетические характеристики и тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах MgO (MnO, FeO, CuO, Cu₂O, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 41–46. 2. Салычиц, О. И. Тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах MgO (MnO, FeO, CuO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 4. – С. 9–16.

3. Салычиц, О. И. Температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов, образующихся в системе MgO – Al₂O₃ – SiO₂, модифицированной оксидами MnO, FeO, C₂O, CuO и ZnO, при нагревании / O. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 12–16.

4. Салычиц, О. И. Закономерности фазообразования и свойства материалов, полученных на основе систем MgO (MnO, FeO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ / O. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 29–30 окт. 2009 г.: в 2 ч. / НИЦПР НАН Беларуси; редкол.: А. И. Свириденок [и др.]. – Гродно, 2010. – Ч. 2. – С. 118–125.

5. Термостойкая электроизоляционная керамика: пат. 12848 Респ. Беларусь, МПК9 С 04 В 35/18 / С. Е. Орехова, Е. М. Дятлова, О. И. Салычиц; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20080770; заявл. 12.06.08; опубл. 28.02.10 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 1. – С. 88.

6. Салычиц, О. И. Влияние оксидов 3*d*-элементов на прочностные свойства керамики на основе Mg₂Al₄Si₅O₁₈ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова, А. В. Дорожко // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008: тез. докл. Всерос. конф., Екатеринбург, 21–24 окт. 2008 г. / Рос. акад. наук; редкол.: Г. П. Швейкин [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – С. 311.

Поступила 27.02.2011