

**КОРДИЕРИТОВАЯ КЕРАМИКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ
ОКСИДАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ**

Influence of addition of 3d-elements oxides (ZnO, MnO, FeO and Cu₂O) used as modifiers on structure and properties of cordierite ceramics has been studied. Equimolecular replacement of MgO on ZnO, MnO and FeO in structure of cordierite promotes intensification of the process of sintering, improves physicochemical, thermo- and electrophysical properties of cordierite ceramics. Decrease of power resources of production of cordierite ceramics and increase in service life of the given material makes it favorable for introduction into manufacture.

В производстве электроизоляционных керамических материалов, способных работать в условиях высоких температур, не разрушаясь и сохраняя свои свойства, широко используются материалы на основе системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ [1]. Наиболее перспективным материалом для работы в таких условиях является кордиерит Mg₂Al₄Si₅O₁₈. Кордиеритовая керамика обладает низким термическим расширением и выраженными диэлектрическими свойствами. Однако вследствие высокой температуры (1300–1400 °С) и узкого интервала спекания кордиерит обладает низкой плотностью, высокой пористостью. Это существенно снижает срок эксплуатации и долговечность изделий из кордиерита.

Целью работы является изучение влияния модифицирующих добавок оксидов 3d-элементов на структуру и свойства кордиеритовой керамики.

Исследованы композиции, полученные на основе системы MgO–Al₂O₃–SiO₂, путем постепенной эквимолекулярной замены MgO в составе кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈ на оксиды ZnO, FeO, и MnO до полного выведения MgO из магнийалюмосиликатной системы и частичной замены MgO на Cu₂O. Синтез опытных композиций выполнен по стандартной керамической методике из порошкообразных масс с использованием в качестве исходных компонентов глины огнеупорной, талька и технического глинозема. Модифицирующие добавки оксидов 3d-элементов вводились в виде оксида цинка (ZnO, хч), гидроксокарбоната цинка ((ZnOH)₂CO₃, ч), оксида железа (II) (FeO, ч), карбоната марганца (II) (MnCO₃, ч) и оксида меди (I) (Cu₂O, ч). Спекание образцов проводилось в

электрической печи SNOL 7,2/1300 при температурах 1050–1200 °С.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии изучен фазовый состав и структура опытных образцов. Установлено, что введение модифицирующих добавок ZnO, FeO, MnO и Cu₂O в состав исследуемой системы способствует формированию легкоплавких эвтектик и интенсифицирует спекание керамического материала. В интервале температур синтеза 1050–1150 °С это приводит к снижению пористости, водопоглощения и повышению плотности исследуемых материалов [2]. Характеристики физических свойств синтезированных материалов представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈ в интервале температур обжига 1100–1200 °С значительно превышают ТКЛР кордиерита, полученного при температурах 1300–1400 °С [1]. Это объясняется тем, что при обжиге в интервале температур 1100–1200 °С не достигается полнота образования кордиерита. В результате частичной замены MgO на Cu₂O образование твердого раствора типа шпинели MgAl₂O₄–CuAl₂O₄ способствует интенсивному образованию низкотемпературного кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈ уже в условиях обжига при 1100 °С в течение 0,5 ч. Это сказывается на значениях термического расширения медьсодержащих образцов, значения ТКЛР которых значительно меньше ТКЛР немодифицированного материала.

Введение оксида цинка в исходную композицию кордиеритового состава Mg₂Al₄Si₅O₁₈ приводит к образованию цинковой шпинели ZnAl₂O₄, присутствие которой в керамике способствует снижению ТКЛР керамического материала по сравнению с Mg₂Al₄Si₅O₁₈ при температуре спекания 1100–1200 °С. Свойства образующегося материала в этом интервале температур обжига зависят от того, в виде какого соединения вводится оксид цинка в исходную композицию ((ZnOH)₂CO₃ или ZnO). Свойства материала, полученного с использованием гидрокарбоната цинка, улучшаются по сравнению со свойствами материала, полученного с использованием оксида цинка. Термическое разложение

гидроксокарбоната цинка в процессе синтеза исследуемого материала способствует формированию активного переходного состояния, в котором реакционная активность ZnO значительно увеличивается, что оказывает интенсифицирующее влияние на кинетику фазообразования в системе MgO(ZnO)-Al₂O₃-SiO₂ [3].

При частичной эквимолекулярной замене ZnO на MgO значительная скорость образования твердого раствора типа шпинели MgAl₂O₄-ZnAl₂O₄ и формирование SiO₂-кристобалита, обладающего высокой степенью дефектности кристаллической решетки, способствуют интенсивному образованию низкотемпературного кордиерита при обжиге при 1150°C в течение 0,5 ч.

Введение в исходный состав в качестве модифицирующих добавок оксидов марганца и железа (II) приводит к уплотнению структуры исследуемых материалов и значительному снижению их ТКЛР. Частичное изоморфное замещение в составе кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈ ионов Mg²⁺ на ионы Mn²⁺ и Fe²⁺ с близкими, но несколько большими размерами ионных радиусов, способствует образованию твердых растворов алюмосиликатного ряда Mg₂Al₄Si₅O₁₈-X₂Al₄Si₅O₁₈, где X-Mn или Fe.

Добавки оксидов цинка и марганца (II) в исходный состав исследуемых систем приводят также к повышению удельного объемного электрического сопротивления ρ_v полученных материалов. Это обусловлено электронной структурой ионов, вводимых 3d-элементов.

Введение оксидов FeO в состав исследуемых материалов приводит к небольшому увеличению электропроводности материала вследствие образования в системе более легкоплавких эвтектик. При этом происходит увеличение количества стекловидной фазы, ионы которой более подвижны по сравнению с ионами кристаллической фазы. Причиной увеличения электронной проводимости керамического материала может служить образование ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ в результате процессов взаимных превращений [4]. Однако показатели удельного объемного электрического сопротивления железосодержащих образцов находятся в пределах значений, соответствующих требованиям к электроизоляционным материалам.

Физические свойства корднеритовой керамики, модифицированной оксидами 3d-элементов

Состав исследуемого материала		Температура спекания, °С	ТКЛР, 10^{-6} K^{-1} (при 100 °С)	ρ_v , Ом·см (при 100 °С)	Плотность, г/см ³	Пористость, %
	Оксиды 3d-элементов					
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈		1100	6,60	$3,00 \cdot 10^{10}$	2,39	14,8
		1150	5,80	$3,25 \cdot 10^{10}$	2,50	8,80
		1200	3,60	$3,28 \cdot 10^{10}$	2,62	2,75
		1300–1400	2,0–2,3 [1]	$10^{10} - 10^{11}$ [1]	–	–
--	MnO, мас. %					
	5,0	1050	5,26	$1,23 \cdot 10^{11}$	2,37	11,94
	10,0	1050	3,43	$1,15 \cdot 10^{11}$	2,40	5,86
--	FeO, мас. %					
	15,0	1050	0,84	$5,97 \cdot 10^{10}$	2,54	0,79
	5,0	1150	3,15	$2,90 \cdot 10^{10}$	2,51	3,80
--		1150	2,98	$3,10 \cdot 10^{10}$	2,56	3,60
	15,0	1150	2,72	$3,50 \cdot 10^{10}$	2,57	1,20
	20,0	1150	1,40	$3,70 \cdot 10^{10}$	2,81	0,91
--	ZnO, мас. %					
	5,0	1150	2,12	$5,80 \cdot 10^{10}$	2,64	5,30
	10,0	1150	1,82	$6,20 \cdot 10^{10}$	2,68	4,32
--		1150	1,67	$6,80 \cdot 10^{10}$	2,73	2,57
	20,0	1150	1,51	$7,30 \cdot 10^{10}$	2,87	1,81
	Cu ₂ O, мас. %					
	5,0	1150	1,50	–	2,55	6,54
	5,0	1200	0,96	–	2,80	1,90

В результате проведенных исследований установлено влияние модифицирующих добавок оксидов 3d-элементов на структуру и свойства материала, синтезированного на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Установлено, что введение оксидов ZnO , MnO , FeO и Cu_2O в состав исследуемых композиций активизирует процесс спекания и приводит к улучшению термо- и электрофизических свойств синтезированной керамики, а также к снижению энергозатрат в процессе синтеза. В результате исследований в системе $MgO(XO)-Al_2O_3-SiO_2$ (где $X-Zn, Fe$ и Mn) разработаны керамические материалы с плотностью $2,8-3,0 \text{ г/см}^3$ и водопоглощением $1,5-0,5 \%$, обладающие высокими термическими и электрофизическими характеристиками, что обуславливает возможность их применения в современных электротехнических установках, работающих в условиях резкого термоциклирования.

Список литературы

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
2. Дятлова Е.М. Синтез термостойких керамических материалов на основе системы $MgO(ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ / Е.М. Дятлова, О.И. Салычиц // Труды БГТУ. Сер.3. Химия и технология неорганических веществ. Минск, 2006. Вып. 14. С. 91–94.
3. Салычиц О.И. Магнийалюмосиликатная керамика, модифицированная различными соединениями цинка / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докл.: в 5 т / РАН, Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева; редкол.: Ю.С. Осипов [и др.]. М., 2007. Т. 2. С. 497.
4. Салычиц О.И. Влияние оксидов железа (II) и стронция на структуру и свойства магнийалюмосиликатной керамики / О.И. Салычиц, Е.М. Дятлова // Вес. нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 104–107.