

Е. М. Дятлова, доцент; О. И. Салычиц, аспирант

СИНТЕЗ ТЕРМОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $MgO(ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$

The purpose of researches is development of structures and technologies of reception of heat-resistant ceramic materials for high-temperature installations. Designing of structures of ceramic compositions with low temperature factor of linear expansion and high electroresistance has been carried out on the basis of system $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ by replacement MgO on ZnO down to full removing MgO from system with the purpose of reduction of lacks cordierite ceramics.

Интенсивное развитие новых отраслей высокотемпературной керамики сопряжено с применением большого количества разнообразных конструкционных материалов, способных работать не разрушаясь в современных установках в условиях резких температурных перепадов. В связи с этим особенно ценны и интересны керамические электроизоляционные материалы и изделия, предназначенные для работы в условиях повышенных и высоких температур, применяемые для электроизоляции индукционных печей и печей сопротивления. Наиболее перспективным в данной области применения благодаря низкому значению термического расширения и достаточно высоким электроизоляционным показателям является кордиеритовая керамика, однако и этот материал обладает рядом недостатков: узкий интервал спекшегося состояния, низкая плотность, высокая пористость, недостаточная механическая прочность [1, 2].

В связи с этим целью исследований является разработка составов и технологических аспектов получения термостойких электроизоляционных керамических материалов для электрических печей на основе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ путем модификации кордиеритовой составляющей оксидом цинка, что позволит уменьшить недостатки данного материала и тем самым повысить надежность и долговечность его эксплуатации. Для достижения поставленной цели решались задачи интенсификации спекания кордиеритовой керамики создания в ее структуре композиций кристаллических составляющих, обладающих высокой плотностью, малыми значениями ТКЛР и водопоглощения, а также высокими показателями электроизоляционных свойств, в результате чего установлены основные закономерности формирования керамических материалов с требуемыми характеристиками.

Синтез материалов проводился на основе состава в трехкомпонентной системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ с постепенным переходом от магнийсодержащей фазы к цинксодержащим композициям путем эквимолекулярной замены оксида магния в составе кордиерита на оксид

цинка. В качестве сырьевых материалов для синтеза использовались глина огнеупорная Веселовского месторождения, тальк онотский, технический глинозем и химический чистый оксид цинка. Массы готовились для полусухого прессования по традиционной технологии совместным мокрым помолком компонентов ($W = 50\%$) в лабораторной микрошаровой мельнице. Остаток на сите с сеткой № 0063 не превышал 1–2%. Шликер обезвоживался в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 5^\circ C$, масса измельчалась, доувлажнялась до 7–8% и протиралась через сито с сеткой № 1. Образцы прессовались на гидравлическом прессе, давление 20 МПа. Сформованные и высушенные образцы обжигались при температуре 1100, 1150 и $1200^\circ C$ в электрической печи с силитовыми нагревателями с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, скорость подъема температуры в процессе обжига – $200\text{--}250^\circ C/ч$.

Физико-химические свойства опытных образцов оценивали по значениям усадки, водопоглощения (рис. 1), открытой пористости и кажущейся плотности.

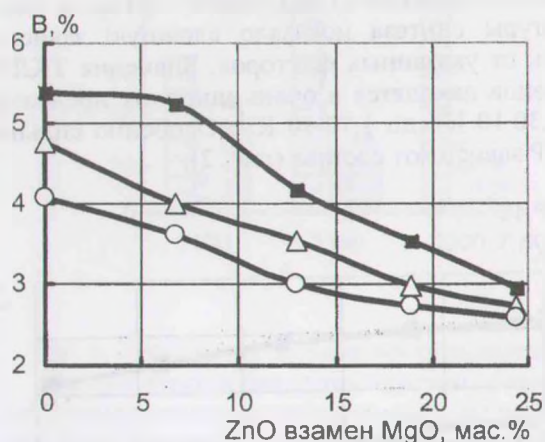


Рис. 1. Зависимость водопоглощения от содержания ZnO ; температура обжига, $^\circ C$: ■ – 1100; Δ – 1150; ○ – 1200

Кажущаяся плотность образцов при замене MgO на ZnO увеличивается, что объясняется уменьшением пористости системы, образованием более плотных кристаллических фаз и

повышением плотности стекловидной фазы, обогащаемой оксидом цинка, имеющим более высокую молекулярную массу по сравнению с оксидом магния. Более заметно изменение этих свойств (V , P , $\rho_{\text{каж}}$) в зависимости от температуры синтеза, с повышением которой процессы массопереноса в материале активизируются, особенно в варианте жидкофазного спекания, так как увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость и повышается проникающая способность в микрокапилляры. При этом пористость материала (как открытая, так и закрытая) заметно уменьшается, вследствие чего снижается водопоглощение образцов. Кроме этого, при увеличении температуры синтеза накопление расплава, действие сил поверхностного натяжения приводят к уплотнению и увеличению усадки образцов в процессе обжига.

Теплофизические свойства керамики оценивались на основе результатов измерения ее теплопроводности. Образцы, синтезированные из масс кордиеритового состава, обладают достаточно низкими значениями теплопроводности – $0,53 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м · К) вследствие сложного строения кристаллической решетки кордиерита, а следовательно, высокой степени рассеивания тепловых упругих волн. Добавки оксидов цинка приводят к некоторому уменьшению теплопроводности керамики – $0,40 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м · К), что может быть вызвано, согласно [2], образованием твердых растворов, которые усиливают ангармоничность колебаний решетки, вызывают дополнительное рассеивание тепловой волны и снижают теплопроводность системы.

Исследования температурного расширения опытных образцов от исходного состава и температуры синтеза показало сложную зависимость от указанных факторов. Значения ТКЛР образцов находятся в очень широких пределах от $8,30 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ до $1,72 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Особенно сильно ТКЛР зависит от состава (рис. 2).

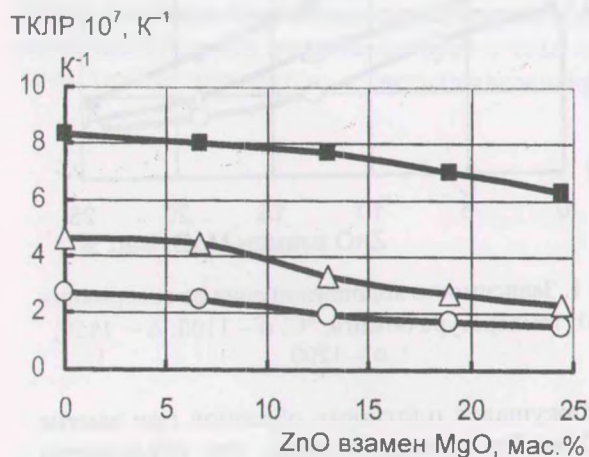


Рис. 2. Зависимость ТКЛР от содержания ZnO; температура обжига, °C: ■ – 1100; Δ – 1150; ○ – 1200

Как видно из приведенных данных, при постепенной эквимолекулярной замене оксида магния на оксид цинка ТКЛР постепенно уменьшается и достигает своего минимального значения при полной замене MgO на ZnO, причем для всех температур обжига. Наименьшее термическое расширение получено для образцов этого состава при температуре 1200°C ($1,74 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Повышение температуры спекания с 1100 до 1200°C способствует снижению ТКЛР для всех изученных составов, что обусловлено более интенсивным выделением малорасширяющихся кристаллических фаз. Довольно высокие значения ТКЛР исходного состава объясняются предполагаемым отсутствием кордиерита в составе керамики в связи с недостаточной температурой синтеза. Известно, что выделение кордиерита начинается при температуре выше 1200°C , так как его образование идет через промежуточный энстатит, кварцеподобную кристаллическую фазу [2]. Это безусловно сказывается на значениях ТКЛР, которые в ряду температур обжига 1100 – 1200°C изменяются от $8,3$ до $2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что значительно превышает ТКЛР чистого кордиерита ($1,4$ – $2,0$) $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [2].

Степень электропроводности синтезированной керамики оценивали по показателю удельного объемного электрического сопротивления, величина которого, как и предполагалось, довольно высока (рис. 3).

$P_v, 109, \text{OM} \cdot \text{cm}$

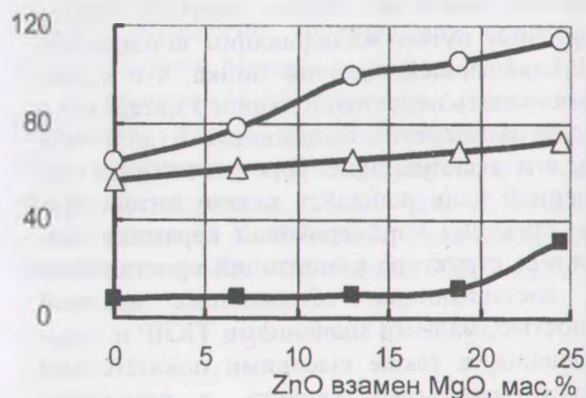


Рис. 3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от содержания ZnO; температура обжига, °C: ■ – 1100; Δ – 1150; ○ – 1200

Добавки ZnO оказывают эффективное влияние на снижение электропроводности, т. е. на увеличение электрического сопротивления. Электропроводность керамики носит в основном ионный характер. Ионы Zn^{2+} при одинаковом заряде обладают большими размерами

ионный радиус Zn^{2+} 0,83 нм) по сравнению с ионами Mg^{2+} (0,74 нм) и способствуют более плотной упаковке структурных элементов, вследствие чего тормозят движение примесных ионов щелочных металлов стекловидной фазы, понижая тем самым электропроводность всей системы. Такое явление, наблюдаемое при введении ионов Zn^{2+} , составляет сущность так называемого нейтрализационного эффекта [2]. С повышением температуры от 1150 до 1200°C электрическое сопротивление увеличивается, что связано с более полным спеканием керамического материала, образованием более плотной, беспористой структуры. Известно, что газовая фаза керамики определенным образом влияет на электропроводность материала, снижая его электрическую прочность за счет частичной ионизации в газовой фазе [2].

Изучение исходных керамических порошкообразных масс методом термографии позволило установить процессы, происходящие при их нагревании и обусловленные, главным образом, их химическим составом и структурой. Первый слабо выраженный эндоэффект с максимумом при 110–120°C и незначительной потерей массы 0,5–1,0% обусловлен удалением небольшого количества сорбированной воды глинистыми и другими тонкодисперсными частицами. Эндоэффект с максимумом при 560–580°C и потерей массы 1,1–2,1% наблюдается на всех термограммах. Он обусловлен потерей гидроксильных групп кристаллической решеткой каолинита, сопровождаемой ее деструкцией. В этом интервале происходят также потеря структурной воды монтмориллонитом и частичная его аморфизация. Наличие в массе состава № 1 талька и карбонатных примесей обуславливает их разложение в интервале температур 620–800°C и отражается на термограмме в виде эндоэффекта в указанном температурном интервале с потерей массы 0,5%, который уменьшается или отсутствует на термограмме масс, содержащих добавки оксида цинка, что обусловлено меньшим содержанием талька и карбонатных примесей в массе. Эндоэффект для массы состава № 1 в интервале 900–1000°C и максимумом при 950°C характеризуется потерей массы в 0,6–1,0% и связан с полным удалением конституционной воды и переходом талька в метасиликат магния с выделением избытка кремнезема. Экзотермический эффект для цинксодержащих масс отмечается при температуре 860–920°C и связан с перестройкой решетки метакаолинита, возможными полиморфными превращениями глинозема, переходом аморфизированной структуры в скрытокристаллическую либо формированием цинксодержащей кристаллической фазы.

Исследование фазового состава материалов методом РФА показало, что все образцы полими-

неральны. Фазовый состав исходного материала (рис. 4, а), синтезированного при температуре 1100°C, представлен клиноэнстатитом, энстатитом, кварцем, незначительным количеством муллита и шпинели. В наибольшем количестве представлена кварцсодержащая кристаллическая составляющая. Наличие кордиеритовой фазы в данном образце не обнаружено. При дальнейшем повышении температуры обжига до 1150–1200°C содержание кордиеритовой фазы заметно возрастает, сопровождаясь одновременным уменьшением содержания 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 эквимолекулярной замены оксида магния на оксид цинка качественный фазовый состав керамического материала изменяется, но система также остается полиминеральной (рис. 4, б).

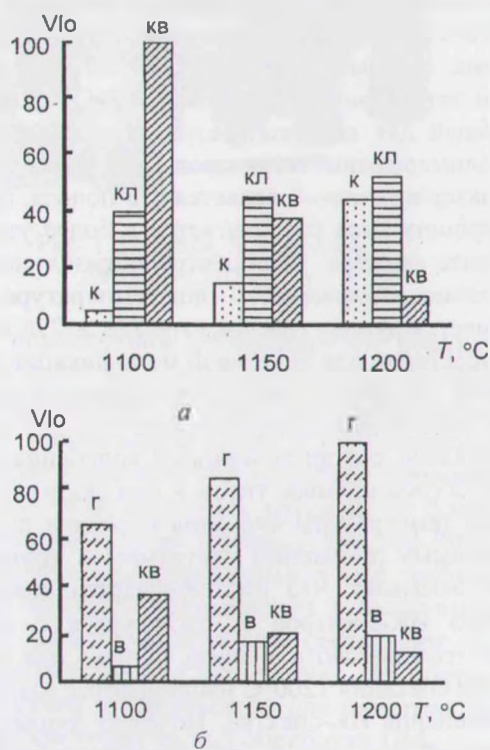


Рис. 4. Зависимость интенсивности выделения кристаллических фаз от температуры обжига: а) полная эквимолекулярная замена MgO на ZnO ; б) исходный состав: к – кордиерит; кл – клиноэнстатит; г – ганит; в – виллемит; кв – кварц

Исходя из диаграммы состояния системы $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ образование тройных соединений в системе не происходит [3]. Однако фиксируется образование новых двойных кристаллических фаз: ганита ($ZnO \cdot Al_2O_3$) и виллемита ($2ZnO \cdot SiO_2$), обладающих большей плотностью, а

следовательно, повышающих общую плотность синтезированного материала, что объясняет результаты исследования физико-химических свойств материала, представленные ранее. Встраиваясь в кристаллическую решетку $MgO \cdot Al_2O_3$, оксид цинка способствует активному формированию ганита ($ZnO \cdot Al_2O_3$), что вызывает снижение способности керамики к расширению [3]. При 1150–1200°C интенсивности линий кристаллических фаз ганита и виллемита заметно увеличиваются. Одновременно значительно уменьшается содержание кристаллического кварца (рис. 4).

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 cm^{-1} . Наиболее широкая и интенсивная полоса при частотах 920–1100 cm^{-1} (9,1–10,8 мкм), которая обусловлена, главным образом, валентными колебаниями тетраэдрической связи O–Si–O, являющейся общей для всех силикатов. Чем выше степень полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$, тем более характерной является эта полоса, при этом вершина пика располагается в более узком сегменте спектра. На спектре образца исходного состава, обожженного при температуре 1000°C имеется дуплет при частоте 778 и 796 cm^{-1} , что характерно для кварцевой модификации кремнезема. Наличие полосы поглощения в низкочастотной области с максимумом при 460 cm^{-1} обусловлено деформационными колебаниями связи Si–O (под прямым углом к оси связи). Увеличение температуры спекания образцов до 1100°C видимых изменений структурных группировок не вызывает, что подтверждается аналогичностью ИК-спектров и согласуется с данными рентгенофазового анализа. Однако при температуре спекания 1200°C наблюдаются разительные изменения ИК-спектра. Исчезает дуплет, характерный для кварца или кварцеподобной фазы, появляются адсорбционные полосы, характерные для кольцевых структур из тетраэдров $[SiO_4]$ 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 cm^{-1} относятся к шестичленным кольцам из шести тетраэдров $[Si_6O_{18}]$ или $[Si_5AlO_{18}]$ [4]. Следует отметить, что без изменений при повышении температуры спекания остается полоса поглощения в низкочастотной области (460 cm^{-1}), обусловленная деформационными колебаниями,

которые в меньшей степени зависят от структурных превращений.

При замене MgO на ZnO происходит формирование структуры с изменением степени полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$, максимум при 993 cm^{-1} более размытый, нет полос, характерных для шестичленных колец $[Si_6O_{18}]$, однако сохраняется дуплет (778 и 796 cm^{-1}), обусловленный наличием кварца. Полосы поглощения в более низкочастотной области, вероятно, обусловлены деформационными колебаниями цинкообразующих структурных группировок, в частности $[ZnO_4]$ виллемита Zn_2SiO_4 , которые, по данным [4], имеют различную степень деформации.

Таким образом, полученные результаты дают возможность полагать о положительном влиянии эквимолекулярной замены MgO на ZnO на структуру и свойства кордиеритовой керамики. Образование при введении ZnO более плотных цинксодержащих кристаллических фаз ганита и виллемита способствует уплотнению структуры, повышению плотности материала, снижению его водопоглощения, что позволяет получить материалы с заданными свойствами при более низких температурах синтеза. Полная эквимолекулярная замена оксида магния на оксид цинка способствует формированию ганита ($ZnO \cdot Al_2O_3$), который встраивается в кристаллическую решетку $MgO \cdot Al_2O_3$, что вызывает снижение способности керамики к расширению. Обладая большим ионным радиусом по сравнению с ионами магния, ионы цинка оказывают нейтрализационный эффект, следствием чего является повышение электросопротивления кордиеритовой керамики.

В результате исследования разработаны керамические материалы плотностью (2,8–3,0) · 10⁻³ кг/м³ и водопоглощением 0,7–1,5%, обладающие низким ТКЛР (1,5–2,5) · 10⁻⁷ К⁻¹ и высоким удельным объемным сопротивлением (1,2–6,0) · 10¹¹ Ом · см, что обуславливает возможность их применения для электроизоляции индукционных и электрических печей сопротивления.

Литература

1. Белинская Г. В., Выдрик Г. А. Технология электровакуумной и радиотехнической керамики. – М.: Энергия, 1977. – 336 с.
2. Балкевич В. Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
3. Дятлова Е. М., Миненкова Г. Я., Колонтаева Т. В. Интенсификация спекания муллитокордиеритовой керамики с применением минерализаторов // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 24–27.
4. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: МГУ, 1967. – 192 с.