

УДК 544.421.4

О. И. САЛЫЧИЦ, С. Е. ОРЕХОВА

КИНЕТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$

К керамическим материалам, предназначенным для эксплуатации в качестве электроизоляторов в условиях термоциклирования, предъявляется ряд требований. Они должны быть прочными, иметь высокую плотность, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и высокое удельное объемное электросопротивление. Указанные свойства сочетает в себе керамика, полученная из магнезиевого алюмосиликата — кордиерита ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Однако его применение ограничивают низкая плотность и высокая пористость, высокая температура (1300—1400 °С) и узкий интервал спекания.

Улучшение свойств керамического материала возможно при изменении условий процесса спекания и его исходного сырьевого состава. Модифицирование исходного материала кордиеритовой керамики оксидом цинка приводит к образованию в процессе его спекания цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$. В результате синтезированный керамический материал имеет более высокое электрическое сопротивление, более низкий ТКЛР ($(1,5-2,0) \cdot 10^{-6} K^{-1}$), чем кордиерит ($4,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), полученный при такой же температуре обжига [1, 2].

Целью работы является изучение влияния модифицирующей добавки оксида цинка на кинетику фазообразования в исследуемой системе $(MgO)ZnO-Al_2O_3-SiO_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез опытных композиций выполнен по стандартной методике изготовления керамики. Исследовались системы, состав которых меняли путем постепенной эквимолекулярной замены MgO на ZnO в составе $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ до полного выведения MgO из магнезийалюмосиликатного сырья. В качестве сырья использовали огнеупорную глину, тальк, технический глинозем и оксид цинка либо его гидрокарбонат $(ZnOH)_2CO_3$.

Опытные образцы получали методом полусухого прессования порошкообразных масс влажностью 7 % при давлении прессования 20—25 МПа. Процесс взаимодействия компонентов исследуемой системы изучали методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) в изотермических условиях. Изотермический обжиг образцов проводили в электрической печи SNOL 7,2/1300 с программным управлением при температурах 1373, 1423 и 1473 К в течение 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. Опытные образцы, помещенные на корундовую подложку, быстро вносили в электрическую печь, нагретую до температуры опыта, и выдерживали в течение заданного промежутка времени. После этого образцы извлекали из печи и закаливали до комнатной температуры на металлической подложке. Образец, внесенный в печь, в течение 2—3 мин принимал температуру печи. Погрешность в поддержании темпера-

туры в ходе эксперимента не превышала 0,5 К. При определении скорости фазообразования методом РФА условия получения рентгенограмм для всех образцов были одинаковыми. Использовался дифрактометр ДРОН-3 с CuK_α -излучением ($\lambda = 0,15417$ нм) и никелевым фильтром. При обработке экспериментальных данных в качестве критерия линейности полученных результатов использовали дисперсионное соотношение Фишера для уровня значимости $\beta = 0,05$ [3]. Объемное электрическое сопротивление измеряли на приборе тераомметр Е6-13А в интервале 600—20 °С через каждые 50 °С. Дифференциально-термический анализ (ДТА) составов проводили на дериватографе системы Paulic—Paulic—Erdey в условиях повышения температуры 20—1200 °С (скорость нагревания — 10 °С/мин; навеска образца ~ 1 г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава образцов исследуемых материалов методом РФА показало, что все они содержат несколько кристаллических фаз. Установлено, что образцы с частичным замещением MgO на ZnO, полученные с разным цинксодержащим сырьевым компонентом, имеют качественно сходный фазовый состав. В составе обнаружены кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ низкотемпературной модификации, твердые растворы алюминатов типа шпинели $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$, ортосиликаты цинка Zn_2SiO_4 , различные модификации SiO_2 и незначительное количество $\alpha-Al_2O_3$. Увеличение температуры и продолжительности обжига исследуемых смесей приводит к увеличению интенсивности рентгеновских линий низкотемпературного кордиерита ($2\theta = 29,65$ град, $d = 0,3130$ нм) и твердого раствора $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ ($2\theta = 36,9$ град, $d = 0,2438$ нм). Полное эквимолекулярное замещение MgO на ZnO способствует образованию $ZnAl_2O_4$ и не приводит к образованию твердого раствора.

При проведении кинетических исследований за степень превращения α принимали отношение количества продукта ($ZnAl_2O_4$, твердый раствор $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), образовавшегося к моменту времени t в текущем опыте, к количеству продукта, образовавшемуся при условии протекания реакции до конца. Процесс считали завершенным, если на дифрактограммах исследуемых образцов интенсивности пиков оставались неизменными при увеличении времени изотермической выдержки. Результаты эксперимента по определению зависимости $\alpha = f(t)$ приведены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, наиболее интенсивно процесс фазообразования при всех температурах протекает в течение первых 30—45 мин, затем он замедляется, постепенно приближаясь к завершению.

Известно [4], что образование низкотемпературного кордиерита проходит через стадию взаимодействия шпинели и кремнезема. Значительная скорость образования твердого раствора типа шпинели $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ (рис. 1, б) и формирование SiO_2 -кristобалита, обладающего высокой степенью дефектности кристаллической решетки, способствуют более интенсивному образованию низкотемпературного кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (рис. 1, а).

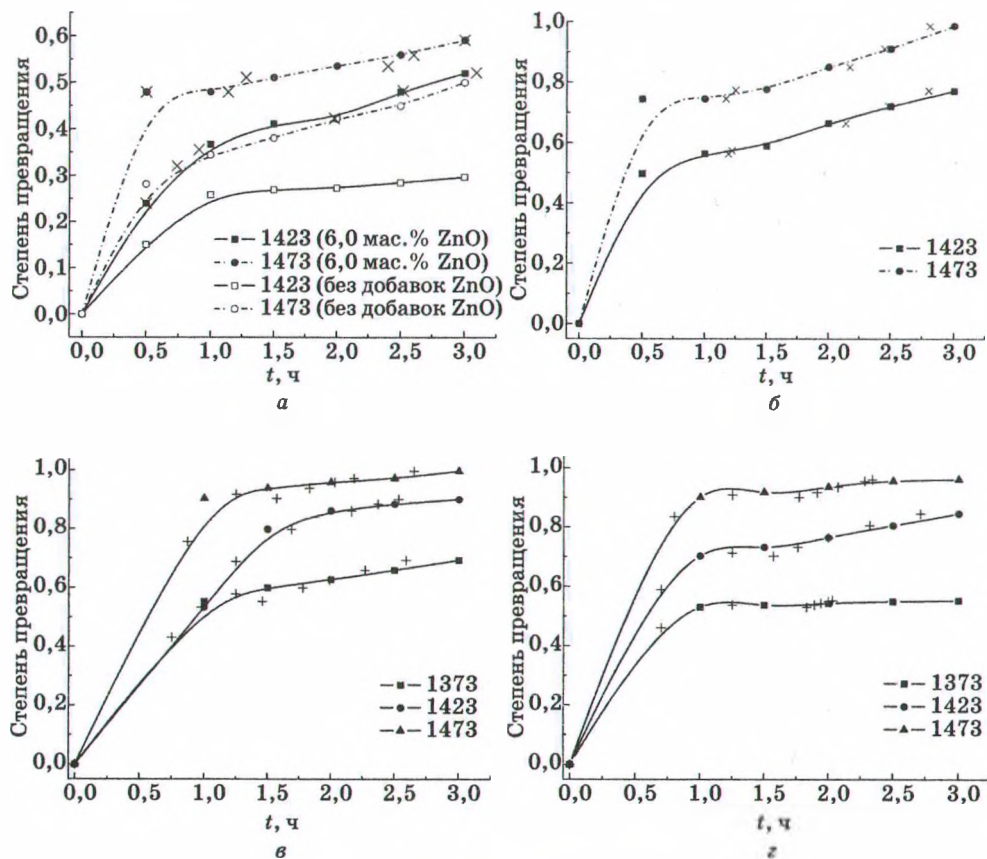


Рис. 1. Зависимость степени превращения (α) от времени (t) при различных температурах (К) для продуктов:

a — $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (6 масс. % ZnO), *б* — MgAl_2O_4 — ZnAl_2O_4 (6 масс. % ZnO),

в — ZnAl_2O_4 (21,5 масс. % ZnO), *г* — ZnAl_2O_4 (27,5 масс. % $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$).

Линии — экспериментальные данные, \times и $+$ — расчет по уравнениям анти-

Гинстлинга—Броунштейна и Гинстлинга—Броунштейна соответственно

Скорости протекания твердофазных реакций в смесях с различным исходным цинксодержащим компонентом (рис. 1, *в* и *г*) близки между собой, хотя при введении в сырьевой состав $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ скорость реакции больше, чем при использовании ZnO. Это обусловлено тем, что при медленном нагревании гидроксокарбоната цинка образуется ZnO с более высокой реакционной способностью вследствие формирования его в активном переходном состоянии. Активное переходное состояние ZnO подтверждается данными ДТА.

Скорость образования ZnAl_2O_4 в исследуемых системах влияет на электрофизические свойства образцов (табл. 1). Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_V) образцов, полученных из сырья с ZnO, меньше, чем в случае образцов, полученных из смесей с $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ при одинаковом времени обжига.

Таблица 1

Значения ρ_V опытных образцов при 373 К, Ом · см.
Температура обжига образцов 1473 К

| Время обжига, ч | Система MgO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ | Система MgO(ZnO)—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ | Система ZnO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ | |
|-----------------|--|---|--|---|
| | без добавок | 6 мас. % ZnO | 21,5 мас. % ZnO | 27,5 мас. % (ZnOH) ₂ CO ₃ |
| 0,5 | 2,30 · 10 ¹⁰ | 7,30 · 10 ¹⁰ | 1,05 · 10 ¹¹ | 5,70 · 10 ¹¹ |
| 1,0 | 3,28 · 10 ¹⁰ | 8,90 · 10 ¹⁰ | 1,14 · 10 ¹¹ | 5,93 · 10 ¹¹ |
| 1,5 | 3,40 · 10 ¹⁰ | 9,30 · 10 ¹⁰ | 1,25 · 10 ¹¹ | 6,10 · 10 ¹¹ |
| 2,0 | 3,45 · 10 ¹⁰ | 1,05 · 10 ¹¹ | 1,58 · 10 ¹¹ | 6,30 · 10 ¹¹ |
| 2,5 | 3,53 · 10 ¹⁰ | 1,30 · 10 ¹¹ | 2,30 · 10 ¹¹ | 6,35 · 10 ¹¹ |
| 3,0 | 3,60 · 10 ¹⁰ | 1,50 · 10 ¹¹ | 3,70 · 10 ¹¹ | 6,50 · 10 ¹¹ |

Для обработки экспериментальных данных по кинетике фазообразования и выбора модели механизма протекающих процессов был использован ряд кинетических уравнений: Яндера, Дюнвальда—Вагнера, Гинстлинга—Броунштейна, Таммана и др., представленных в литературе [5—6].

Критерием применимости указанных кинетических уравнений для расчета констант скорости реакций в исследуемой системе являлась линейность зависимостей $F(\alpha) = f(t)$, где $F(\alpha)$ — функция степени превращения, t — время изотермического обжига. Установлено, что лучше всего кинетика образования цинковой шпинели в системе ZnO—Al₂O₃—SiO₂ описывается уравнением Гинстлинга—Броунштейна (1). Такой вывод сделан на основании использования дисперсионного соотношения Фишера, которое показало, что гипотеза линейности может быть принята во всем исследуемом интервале температур лишь для диффузионной модели Гинстлинга—Броунштейна. Для этой модели при всех температурах эксперимента расчетное значение дисперсионного соотношения Фишера оказалось меньшим табличного значения при определенном уровне значимости $\beta = 0,05$ [3]. Уравнение (1) основано на предположении о том, что лимитирующей стадией процесса образования новой фазы является односторонняя диффузия реагента через слой продукта в реакциях порошкообразных смесей, состоящих из сферических частиц [7]. В случае частичного эквимолекулярного замещения MgO на ZnO кинетика образования твердого раствора MgAl₂O₄—ZnAl₂O₄ и Mg₂Al₄Si₅O₁₈ описывается уравнением анти-Гинстлинга—Броунштейна (2), учитывающим противодиффузию частиц реагентов через слой продукта.

$$F_{ГВ}(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{ГВ}\tau, \quad (1)$$

$$F_{АГВ}(\alpha) = 1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{\frac{2}{3}} = K_{АГВ}\tau, \quad (2)$$

где α — степень превращения; τ — время изотермической выдержки, ч; $K_{ГВ}$ и $K_{АГВ}$ — константы уравнений Гинстлинга—Броунштейна и анти-Гинстлинга—Броунштейна.

Значения констант кинетических уравнений, полученных в результате обработки экспериментальных данных для различных температур, и энергий активации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы кинетических уравнений и энергии активации реакций образования $ZnAl_2O_4$ в системе $MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$

| Температура, К | $K_{АГВ} \cdot 10^2, ч^{-1}$ | | | $E_A, кДж/моль$ | | |
|----------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------|
| | 6,0 масс. % ZnO | 21,5 масс. % ZnO | 27,5 масс. % $(ZnOH)_2CO_3$ | 6,0 масс. % ZnO | 21,5 масс. % ZnO | 27,5 масс. % $(ZnOH)_2CO_3$ |
| 1373 | 1,03±0,3 | 2,13±0,5 | 3,20±0,4 | 282,30±5,0 | 271,50±10,0 | 226,50±2,0 |
| 1423 | 2,04±0,5 | 5,47±0,9 | 7,32±0,6 | | | |
| 1473 | 3,26±1,0 | 10,44±1,0 | 11,9±1,0 | | | |

Имеющиеся в этой области исследований литературные данные [7] и полученные нами характеристики позволяют считать возможным применение диффузионной модели для описания механизма фазообразования в системе $MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$.

Поскольку синтез опытных образцов проводился преимущественно на основе природного сырья, можно предположить, что в начальном периоде обжига происходит разложение исходных сырьевых материалов. Разложение сопровождается выделением гидроксильных групп из кристаллической решетки каолинита и образованием метакаолинита и воды, а затем отдельных аморфизированных оксидов. Далее при более высоких температурах механизм реакции определяется диффузионным взаимодействием между продуктами разложения Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO .

Учитывая, что шпинели имеют упорядоченную кубическую гранецентрированную подрешетку ионов кислорода, а катионы частично распределены в решетке беспорядочно [7], можно предположить, что образование твердого раствора $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ происходит путем противодиффузии ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} , а ионы O^{2-} практически неподвижны, что соответствует модели анти-Гинстлинга—Броунштейна (2). Вследствие того, что кристаллические решетки Zn- и Mg-шпинелей относятся к одному типу, формирование твердого раствора $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ значительно облегчается в присутствии образовавшегося в начальный период обжига $ZnAl_2O_4$.

Давление насыщенного пара ZnO ($1,66 \cdot 10^{-5}$ атм при 1348 К) выше давления пара Al_2O_3 ($6,7 \cdot 10^{-9}$ атм при 2000 К) [8]. Поэтому образование $ZnAl_2O_4$ в системе $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ может происходить путем односторонней диффузии ионов Zn^{2+} и осложняться испарением ZnO и переносом его через газовую фазу. Поэтому можно считать, что образование $ZnAl_2O_4$ может происходить по двум схемам: 1) диффузия ионов Zn^{2+} и электронов к поверхности частиц Al_2O_3 с одновременным переносом кислорода через газовую фазу; 2) перенос газообразных Zn и O_2 к поверхности зерен Al_2O_3 вследствие большей летучести ZnO и наличия градиента концентраций цинка в газовой фазе в направлении уменьшения от поверхности ZnO к поверхности Al_2O_3 .

Описанные выше процессы могут протекать с одновременным участием как твердой и газообразной фаз, так и жидкой фазы, появляющейся в результате плавления легкоплавких примесей в глинистом веществе и оплавления зерен Al_2O_3 и SiO_2 . Поэтому расплав обогащается сложными кремне- и алюмоокислородными анионами $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{2-}$ и $[\text{Al}_m\text{O}_n]^{k-}$, при этом увеличиваются площадь поверхности соприкосновения между частицами и скорость диффузии, что несомненно интенсифицирует процесс спекания.

Таким образом, определены кинетические уравнения и энергии активации процессов фазообразования в системе $\text{MgO}(\text{ZnO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для композиций с цинксодержащими компонентами ZnO и $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ в интервале температур изотермической выдержки 1373—1473 К. Установлено положительное влияние модифицирующей добавки ZnO на скорость образования низкотемпературного кордиерита и твердого раствора $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, а также на свойства синтезированного материала. На основании литературных данных рассматриваются два возможных варианта механизма образования ZnAl_2O_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Салычиц О. И., Орехова С. Е. // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 3. С. 3—8.
2. Дятлова Е. М., Салычиц О. И. // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганич. веществ. 2006. Вып. XIV. С. 91—94.
3. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: МГУ, 1970. 222 с.
4. Бессонов А. Ф., Бессонова Е. В. // Неорганические материалы. 1984. № 1. С. 92—96.
5. Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achar B. N. // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. P. 379—382.
6. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
7. Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 ч. М.: ИИЛ, 1963. Ч. 2. 275 с.
8. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.

УДК 546.41

О. Н. МУССКАЯ, А. И. КУЛАК, Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ,
В. К. КРУТЬКО, И. В. ТРОФИМОВА

ВЛИЯНИЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА НА СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Фосфаты кальция, благодаря своей биологической совместимости с тканями организма и способности стимулировать процессы остеогенеза, находят широкое применение в медицине для изготовления имплантатов и лекарственных препаратов, таких как «Остим-100», «Гидроксиапол», «Кола-