

УДК 666.01

Е. М. Дятлова, доцент (БГТУ); Е. С. Какошко, ст. науч. сотрудник (БГТУ);
К. Б. Подболотов, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ВИДА И ДИСПЕРСНОСТИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 - SiO_2$

Исследовано влияние вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на пористость, плотность и термическое расширение керамики на основе системы $Al_2O_3 - SiO_2$. Показана возможность использования керамической массы, содержащей в качестве пластичного компонента огнеупорную глину, и кремнеземсодержащих материалов – сочетание кристаллического кварца (кварцевый песок) и аморфного кремнезема (кремнегель) – для обеспечения требуемого комплекса свойств керамическим электролитическим ключам для электродов рН-метрических приборов.

The effects of type and dispersion siliceous component and firing temperature upon porosity, density and thermal dilatation of the ceramics on the basis of $Al_2O_3 - SiO_2$ system were established. Capability of use of ceramic mixture contains in the capacity of plastic component are refractory clay and siliceous materials – the combination of the crystalline quartz (silica sand) and amorphous silicon (silica gel) – for fabrication of ceramic electrolytic keys for electrodes pH instruments with specified physico-technical properties was shown.

Введение. В настоящее время производство измерительных приборов Республики Беларусь нуждается в создании керамических пористых проницаемых материалов для изготовления электролитических ключей, которые представляют собой миниатюрные штабики диаметром $1,2 \pm 0,1$ мм и длиной 5 мм.

Поскольку ключи спаиваются с электровакуумным стеклом, керамический материал должен обладать высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) $\sim 9,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, механической прочностью не менее 3 МПа, равномерной проницаемой пористостью с размером пор 1–5 мкм, обеспечивающей скорость истечения раствора до 3 мл в сутки. Электрическое сопротивление керамического ключа на границе двух растворов должно быть не более 10–15 кОм. Оптимальные теплофизические характеристики керамики должны обеспечивать прочный спай электролитического ключа с электровакуумным стеклом без наличия трещин, посечек и других дефектов [1].

Для обеспечения требуемых характеристик и прочных спаев со стеклом синтез керамики должен проводиться на основе высокорасширяющихся кристаллических фаз с ТКЛР более $90 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, количество которых довольно ограничено, особенно если учитывать требуемую химическую устойчивость к агрессивным средам, в том числе растворам фторидов.

Получение такой керамики возможно в нескольких системах $Al_2O_3 - SiO_2$ (высококремнеземистая область) и $MgO - SiO_2$ (в поле кристаллизации форстерита и периклаза) [2].

В системе $Al_2O_3 - SiO_2$ могут быть получены материалы с заданными свойствами при условии кристаллизации кристобалита и небольшого ко-

личества других фаз (кварца и муллита). Химический состав материалов в заданной системе обуславливает их высокую химическую устойчивость к кислоте. Большое влияние на фазовый состав материалов и их свойства оказывают вид и дисперсность исходных компонентов.

Для получения мелкопористой проницаемой структуры керамических ключей нельзя использовать традиционные методы, применяемые в керамической технологии при получении теплоизоляционных и фильтрующих материалов, такие как добавки выгорающих веществ, пено- и газообразование. Эти методы не могут обеспечить равномерную тонкую пористость, которая необходима в электролитических ключах для медленной фильтрации раствора с постоянной скоростью. Таким образом, методологические возможности поризации структуры значительно сокращаются.

Равномерную по объему мелкопористую структуру, необходимую в керамических электролитических ключах для медленной фильтрации раствора с постоянной скоростью, можно обеспечить, используя различные виды исходных компонентов, отличающихся гранулометрическим составом и активностью к спеканию, а также введением небольшого количества беззольных органических связок. Проницаемость такой структуры можно будет регулировать, изменяя температуру спекания изделий в определенных пределах, не допуская отклонений по другим физико-механическим характеристикам.

Основная часть. С целью получения керамических электролитических ключей для спаев с электровакуумными стеклами в стеклянных электродах в данной работе проведен синтез и исследование химически устойчивых керамиче-

ских материалов с высоким температурным коэффициентом линейного расширения в высококремнеземистой области системы $Al_2O_3 - SiO_2$.

Оптимизация результатов исследования позволила выбрать состав, характеризующийся содержанием $Al_2O_3 - 14\%$, $SiO_2 - 86\%$ и обладающий заданным показателем ТКЛР от 9,2 до $9,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Он был использован в качестве исходного объекта для получения пористости путем изменения вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента и температуры спекания.

Для подготовки опытных масс были использованы кремнеземистые компоненты – кварцевый песок Добрушского горно-обогатительного комбината (Гомельская обл.), кремнегель Гомельского химического завода и аморфный кремнезем.

С целью обеспечения необходимой пластичности применялись три вида глиносодержащих компонентов, которые по степени дисперсности и пластификации массы располагаются в ряду каолин → глина огнеупорная → бентонит. Используемые глинистые материалы являются высокодисперсными, активно участвуют в спекании и большего влияния на повышение пористости спекаемого продукта оказать не могут.

В отличие от глинистых материалов кремнеземистое сырье менее активно при спекании, поэтому изменяя его вид и размер частиц можно реально влиять на пористость и проницаемость спекаемой керамики.

Кварцевый песок – кристаллическая модификация кремнезема ($\beta-SiO_2$), удельная поверхность молотого песка составляет $500 \text{ см}^2/\text{г}$. Химический состав кварцевого песка Добрушского ГОКа, мас. %: 98,25 SiO_2 , 0,3 Al_2O_3 , 0,05 Fe_2O_3 , 0,15 MgO , 0,4 CaO , потери при прокаливании 0,85. Кварц подвергнут полиморфным превращениям при $573^\circ C$ с увеличением объема 0,8%.

Из аморфных модификаций интерес представляет кремнегель – это высокодисперсный аморфный кремнезем, не имеющий кристаллической решетки, который является отходом производства фтористого алюминия на Гомельском химическом заводе. Усредненный химический состав кремнегеля характеризуется оксидом кремния $SiO_2(97\%)$ и фторидом алюминия $AlF_3(3\%)$. Он представляет собой высокодисперсный продукт ($S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$), не требующий дальнейшей обработки в производстве кислотостойкого материала.

Подготовка компонентов, приготовление керамических масс и синтез опытных образцов осуществлялись по классической керамической технологии. Синтезировано одиннадцать составов керамических масс одинакового химического состава, но отличающихся различными

комбинациями исходных компонентов (1-й состав – глина, кремнезем и кремнегель; 2-й – каолин, кремнезем и кремнегель; 3-й – глина, кварцевый песок; 4-й – каолин и кварцевый песок; 5-й – глина и кремнегель; 6-й – каолин и кремнегель; 7, 8 и 9-й составы – глина, кварцевый песок, кремнегель; 10-й и 11-й составы – кварцевый песок, каолин, бентонит).

В составы № 1 и 2 недостающее количество Al_2O_3 вводилось техническим глиноземом в количестве 7,43 и 6,57% соответственно.

Керамические массы готовились посредством смешивания и измельчения компонентов до получения однородной шихты путем совместного мокрого помола в микрошаровой мельнице. Тонина помола – до остатка на сите 0063 не более 2–3%. Затем суспензию высушивали в сушильном шкафу до постоянной влажности $2 \pm 1\%$ и растирали в порошок с последующим его увлажнением до 6–8%. Для усреднения состава по влажности масса протиралась через сито № 3 и вылеживалась. Опытные образцы, полученные полусухим прессованием, обжигались при температурах 1150, 1200, 1250 и $1300^\circ C$ с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Результаты определения показателей кажущейся плотности (ρ_k), пористости (П), водопоглощения (В) образцов, обожженных при различных температурах, представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, показатели водопоглощения для некоторых образцов практически соответствуют значениям открытой пористости, поскольку пористость в них представлена только (или в подавляющем большинстве) открытыми порами, доступными для проникновения воды.

Из приведенных данных следует, что водопоглощение образцов, которое определяется открытыми порами, изменяется в широких пределах (от 8,26 до 81,5%) и зависит от вида и количества исходных компонентов и температуры обжига.

Так, минимальными значениями водопоглощения обладают образцы, в состав которых входит огнеупорная глина (42,6%) и кварцевый песок (65,5%), а максимальное значение водопоглощения имеют образцы на основе каолина просяновского месторождения (20%), аморфного кремнезема (6,63%) и кремнегеля Гомельского химического завода (76,4%).

Следует отметить, что все образцы, содержащие в качестве основных компонентов кремнегель и аморфный кремнезем, имеют большое водопоглощение и очень низкую кажущуюся плотность, значения которой менее $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$. Меньшими значениями водопоглощения и пористости обладают образцы с глиной по сравнению с каолином, что свидетельствует об их

лучшей спекаемости, обусловленной легкоплавкими примесями, содержащимися в глине.

Таблица 1

**Показатели физико-химических свойств
опытных образцов в зависимости от состава
и температуры обжига**

Индексы масс	$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	$V, \%$	$P_0, \%$	$\rho_k, \text{кг/м}^3$
1	1150	71,9	61,1	850
2		83,2	59,1	710
3		8,5	18,8	2100
4		12,8	25,2	1970
5		41,0	48,6	1186
6		75,8	60,0	790
1	1200	70,0	63,0	900
2		81,5	66,0	810
3		8,7	18,4	2118
4		11,5	23,4	2029
5		24,0	36,0	1495
6		71,4	63,1	884
1	1250	68,6	62,6	913
2		72,0	63,6	884
3		8,8	18,7	2118
4		11,0	22,4	2040
5		19,9	31,6	1592
6		62,4	61,4	984
7		10,2	20,3	1994
8		13,6	25,4	1871
9		15,9	27,8	1750
10		17,5	24,5	1400
11		20,0	32,0	1600
1	1300	66,8	61,8	925
2		70,5	63,1	895
3		8,3	17,6	2138
4		11,2	22,9	2044
5		18,4	30,1	1638
6		61,9	60,0	969

Очевидна тенденция к уменьшению пористости и увеличению плотности образцов при повышении температуры их обжига; процессы массопереноса при этом активизируются, особенно в случае жидкофазного спекания, т. к. увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость, повышается проникающая способность в поры материала. При этом пористость материала заметно уменьшается, вследствие чего снижается водопоглощение образцов и повышается их кажущаяся плотность. Кроме этого, при увеличении температу-

ры синтеза накопление расплава приводит к уплотнению материала и увеличению усадки образцов в процессе обжига.

Однако для составов № 1, 2 и 6 показатели водопоглощения даже при температуре обжига 1300°C остаются крайне высокими. Это обусловлено высокой дисперсностью аморфных кремнеземистых материалов, их экранирующим действием на глинистые частицы, высокой кристаллизационной способностью. Вероятно, кристаллизация кристобалита происходит раньше образования расплава, что препятствует процессу спекания.

Таким образом, эти составы смесей не спекаемые и не могут обеспечить требуемые прочностные характеристики электролитических ключей.

Анализируя результаты экспериментальных данных по влиянию вида кремнеземсодержащего компонента и температуры обжига на пористость керамических материалов, имеющих практически одинаковый химический состав, можно сделать вывод, что структурное состояние SiO_2 и его дисперсность оказывают более сильное воздействие, нежели температура спекания.

Изменение температуры обжига на 50°C вызывает снижение пористости на несколько процентов, в то время как при разных видах кремнеземистых компонентов показатели пористости и водопоглощения отличаются в 5–8 раз. Однозначно нельзя получить керамические материалы с заданной пористостью при содержании глинистых компонентов в количестве 20% и аморфных видов кремнезема даже при температуре обжига 1300°C . Эти образцы имеют не только очень высокие значения водопоглощения ($>50\%$), но и низкие прочностные показатели, что делает их непригодными для получения электролитических ключей. Открытая пористость для этих изделий должна быть в пределах 25–40%, водопоглощение от 10 до 18% при механической прочности при изгибе не менее 2 МПа. Такими показателями пористости и водопоглощения обладают образцы, содержащие в значительном количестве глинистые составляющие (не менее 40%) в сочетании с кристаллическим кварцем. Аморфные компоненты SiO_2 могут вводиться только как добавка к кварцу. В связи с вышеизложенным наибольший интерес представляют составы № 4, 8, 9 и 10, которые имеют водопоглощение от 11 до 17,5% и открытую пористость от 22,4 до 27,8% (рис. 1).

Оптимальной температурой спекания следует считать 1250°C , изменяя ее в небольших пределах, можно в определенной степени регулировать пористость и проницаемость материала.

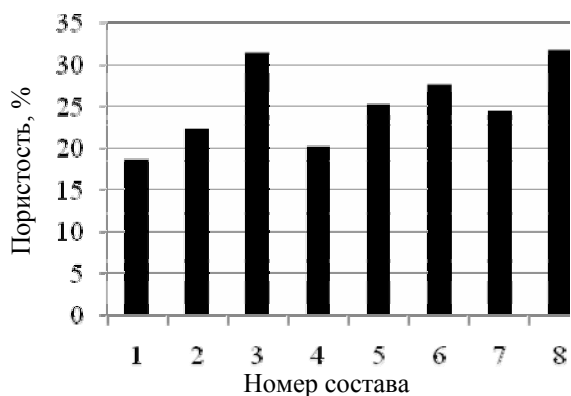


Рис. 1. Зависимость пористости опытных образцов от состава при температуре обжига 1250°C

Указанные характеристики являются важными, но не определяющими для керамических ключей, которые спаиваются с электровакуумными стеклами и поэтому должны иметь определенные значения ТКЛР $(9,2-9,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Определение температурного коэффициента линейного расширения образцов, обожженных при температуре 1200 и 1250°C, производилось с помощью кварцевого dilatометра в интервале температур 50–400°C. Температурная зависимость ТКЛР образцов различных составов, обожженных при температуре 1200°C, представлена на рис. 2.

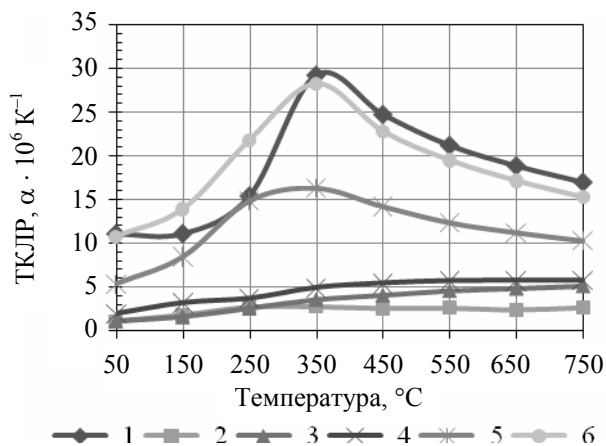


Рис. 2. Температурная зависимость ТКЛР образцов, обожженных при температуре 1200°C

Как видно из данных на рис. 2, опытные образцы имеют резко отличающуюся зависимость ТКЛР от температуры. На некоторых кривых присутствуют ярко выраженные максимумы ТКЛР в области температур 150–250°C. Это обусловлено явными фазовыми переходами при этой температуре, т. е. образцы имеют разную структуру и отличаются соотношением кристаллической и аморфной составляющих.

При температуре обжига 1200°C образцы № 2, 3 и 4 остаются в основном в аморфизированном

виде, а в образцах № 1, 5 и 6 произошла кристаллизация кристобалита. Образцы № 1, 5 и 6 при температуре 230–270°C имеют скачкообразные изменения, что объясняется переходом кристобалита из низкотемпературной β -формы в высокотемпературную α -форму. Для обеих форм характерно наличие кубического каркаса из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, но с различной степенью деформации последних [3]. Превращение β -кристобалита в α -кристобалит сопровождается увеличением объема на 3,7–4,1%, что дает резкое повышение значений ТКЛР.

Образцы, обожженные при температуре 1250°C, имеют широкий диапазон измеренного ТКЛР от $4,74 \cdot 10^{-6}$ до $15,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Зависимость ТКЛР образца состава № 2 от температуры имеет скачкообразное изменение, которое объясняется переходом кристобалита из низкотемпературной β -формы в высокотемпературную α -форму. В образцах составов № 3 и 4, обожженных как при температуре 1250°C, так и при температуре 1200°C, преобладает аморфизированная фаза, т. е. не наблюдается скачкообразных изменений. Наибольший скачок имеет образец состава № 9, т. к. по сравнению с другими составами в нем содержится больше кремнегеля (20%), который способствует образованию кристобалита.

Наибольший интерес представляет образец состава № 8, значение ТКЛР которого наиболее приближено к требуемому значению и составляет $8,95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Зависимость ТКЛР образца состава № 8 от температуры измерения (20–800°C) представлена на рис. 3.

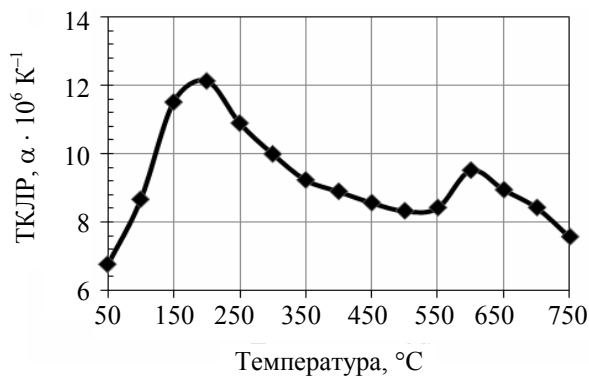


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР опытного образца состава № 8, обожженного при температуре 1250°C

Исходя из требований к керамическому пористому проницаемому материалу для изготовления электролитических ключей, который должен обладать ТКЛР $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, выбран оптимальный образец состава № 8 (глина, кварцевый песок, кремнегель), обожженный при температуре 1250°C.

Химическая устойчивость этого материала к кислоте составляет 98,7%, что обусловлено его химическим составом, представленным в основном кислотным оксидом SiO_2 .

Изучен фазовый состав и структура образца оптимального состава с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Как видно на дифрактограмме, приведенной на рис. 4, исследуемый образец имеет сложный поликристаллический состав. Основной кристаллической фазой является кристобалит, дополнительно содержится муллит, α - и β -модификации кварца. Также в структуре возможно присутствие стекловидной фазы сложного состава. При введении связующих добавок (глины и бентонита) качественный фазовый состав практически не изменяется, но несколько снижается интенсивность дифракционных максимумов кристобалита, причем в большей степени при введении огнеупорной глины, что обусловлено интенсификацией спекания образцов.

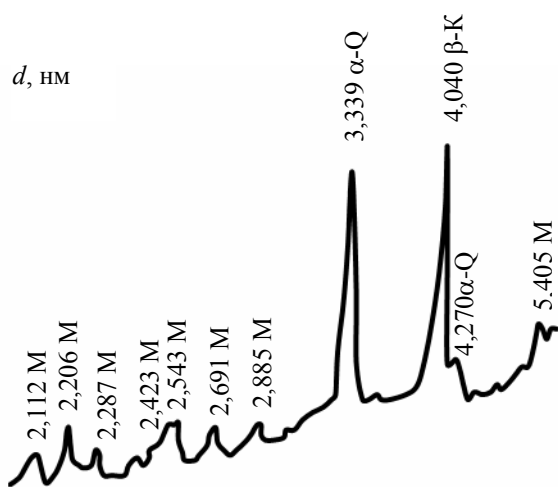


Рис. 4. Дифрактограмма образца состава № 8, обожженного при температуре синтеза 1250°C
 α -Q – α -кварц; β -K – β -кристобалит;
 М – муллит; β -Q – β -кварц

Микроскопическое исследование опытного образца состава № 8 (рис. 5) показало, что его структура однородная, мелкопористая; размеры кристаллов от 2 до 7–8 мкм.

Кристаллы кварца, которые были введены с кварцевым песком и сохранялись при спекании, более крупные. Размер пор 2–3 мкм, что соответствует требованиям к керамике для электролитических ключей.

Меньшие размеры имеют кристаллы кристобалита, образовавшиеся при кристаллизации аморфного кремнезема (кремнегеля). Глинистый компонент обусловил формирование игольчатых зерен муллита.

Заключение. На основе результатов исследования установлено, что требуемый комплекс свойств (пористость, ТКЛР, механическая прочность) алюмосиликатной керамики можно получить из керамической массы, содержащей в качестве пластичного компонента огнеупорную глину,

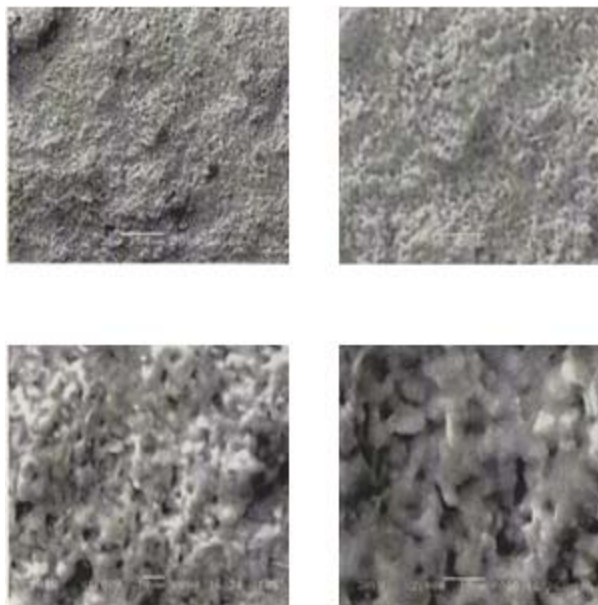


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение образца состава № 8, обожженного при температуре 1250°C

а в качестве кремнеземосодержащих материалов – сочетание кристаллического кварца (кварцевый песок) и аморфного кремнезема (кремнегель) (табл. 2).

Таблица 2

Шихтовый состав и свойства алюмосиликатной керамики

Свойство	Показатель
Температура обжига, °C	1250±10
Водопоглощение, %	13,60
Открытая пористость, %	25,40
ТКЛР при 400°C, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	9,37
Удельное объемное сопротивление при 100°C, Ом·м	$5 \cdot 10^{11}$
Механическая прочность, МПа	31,00

Из разработанных керамических материалов изготовлены опытные образцы заданных размеров для получения электролитических ключей стеклянных электродов и переданы Гомельскому заводу измерительных приборов для проведения предварительных испытаний.

Литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб. для вузов по химико-технологическим специальностям / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2007. – 367 с.
2. Балкевич, В. Л. Техническая керамика: учеб. для вузов / В. Л. Балкевич. – Минск: Стройиздат, 1984. – 256 с.
3. Бобкова, Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: учеб. для вузов / Н. М. Бобкова. – Минск: Высш. шк., 1984. – 256 с.

Поступила 31.03.2010