

О. И. Салычиц, ассистент; С. Е. Орехова, доцент

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ MnO , FeO , CuO , Cu_2O И ZnO , ПРИ НАГРЕВАНИИ

The experimental ceramic compositions have been obtained on the basis of the system $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ in the result of equimolecular replacement of MgO on modifying oxides (MnO , FeO , Cu_2O , CuO и ZnO) up to full removing of MgO from a system. Influence of addition of these oxides on thermal coefficient of linear expansion of cordierite ceramic materials has been investigated. It is established, that degree of bond covalence of modifying oxides and an electronic structure of ions of modifying elements influence the character of thermal expansion of the material. The most effective positive influence of MnO , FeO , ZnO and Cu_2O on thermal properties of the material has been established.

Введение. Высокая механическая прочность, тепло- и электрофизические характеристики керамических материалов позволяют широко использовать их для изготовления изделий электротехнического назначения. Получение таких материалов возможно на основе изучения физико-химических свойств образующих их систем, образующихся в них фаз и возможности управления процессами фазообразования путем изменения технологических параметров синтеза, а также введения модифицирующих оксидов различной природы.

На основе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ разработаны и применяются керамические кордиеритсодержащие материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и диэлектрическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям, предъявляемым к керамическим электроизоляционным материалам. Однако большая скорость образования кордиерита вблизи температур его плавления (1400–1500°C) и небольшой интервал спекания материалов на его основе обуславливают повышенную пористость, недостаточные механическую прочность и плотность кордиеритовой керамики.

Указанные недостатки, а также недолговечность использования и высокая стоимость изделий из кордиерита (из-за энергоемкости их производства) ограничивают их применение в качестве термостойких и электроизоляционных материалов в современных технологических процессах. Из литературных источников известны попытки исследователей снизить температуру и расширить интервал температуры спекания кордиеритовой керамики путем введения легкоплавких, чаще всего щелочесодержащих компонентов. При этом установлено, что введение таких добавок отрицательно сказывается на тепло- и электрофизических свойствах керамического материала.

С целью комплексного изучения влияния модифицирования системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ оксидами переходных металлов (MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO) на свойства полученных ке-

рамических материалов проведен их синтез с различным содержанием модифицирующих оксидов, установлен фазовый состав синтезированных систем и рассмотрены их физико-химические свойства [1–3].

Составной частью исследования являлось определение ТКЛР опытных образцов синтезированных материалов. ТКЛР керамического материала характеризует изменение его линейных размеров под действием нагрева вследствие увеличения амплитуды колебаний его атомов или ионов относительно их среднего положения и является одной из важнейших характеристик, определяющих теплофизические свойства материала.

Основная часть. Исследованы составы, полученные в результате: 1) постепенной эквимолекулярной замены MgO в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ на оксиды FeO , MnO , CuO и ZnO вплоть до полного выведения MgO из магнийалюмосиликатной системы (материалы серий F, M, Z и C соответственно); 2) частичной эквимолекулярной замены MgO в составе системы на Cu_2O (материал серии C(I)); 3) полной эквимолекулярной замены MgO в составе исследуемой системы на композицию оксидов CuO и ZnO (серия CZ).

Химический состав исходного немодифицированного керамического материала (серия I) соответствует химическому стехиометрическому составу кордиерита, мас. %: $MgO - 13,78$; $Al_2O_3 - 34,86$; $SiO_2 - 51,36$. Химические составы исследуемых композиций приведены в табл. 1.

В качестве основных исходных сырьевых материалов использовались природные (минеральные) сырьевые компоненты: тальк онотский, технический глинозем марки ГК-2, глина Веселовская «Гранитик-Веско».

Для модифицирования исследуемой системы использовались химически чистые соединения: оксид цинка ZnO (марка «хч»), оксид железа (II) FeO (марка «ч»), оксид меди (II) CuO (марка «ч»), оксид меди (I) Cu_2O (марка «ч»), карбонат марганца (II) $MnCO_3$ (марка «ч»).

Химический состав опытных образцов

Индекс состава	Серия	Массовое содержание оксидов, мас. %							
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	FeO	MnO	CuO	Cu ₂ O
I	I	13,78	34,86	51,36	–	–	–	–	–
Z-1	Z	9,98	33,68	49,62	6,72	–	–	–	–
Z-2		6,44	32,57	47,99	13,00	–	–	–	–
Z-3		3,12	31,54	46,46	18,88	–	–	–	–
Z-4		–	30,57	45,03	24,40	–	–	–	–
F-1	F	10,06	33,95	50,01	–	5,98	–	–	–
F-2		6,54	33,08	48,73	–	11,65	–	–	–
F-3		3,19	32,25	47,52	–	17,04	–	–	–
F-4		–	31,47	46,36	–	22,17	–	–	–
M-1	M	10,07	33,97	50,05	–	–	5,91	–	–
M-2		6,55	33,12	48,81	–	–	11,52	–	–
M-3		3,19	32,32	47,62	–	–	16,87	–	–
M-4		–	31,55	46,49	–	–	21,96	–	–
C-1	C	10,00	33,73	49,69	–	–	–	6,58	–
C-2		6,46	32,67	48,13	–	–	–	12,74	–
C-3		3,14	31,67	46,66	–	–	–	18,53	–
C-4		–	30,74	45,28	–	–	–	23,98	–
CZ	CZ	–	30,65	45,16	12,23	–	–	11,96	–
C(I)	C(I)	11,30	33,22	48,95	–	–	–	–	6,53

Исходные сырьевые компоненты предварительно высушивали до влажности менее 5%, измельчали до определенного зернового состава и взвешивали.

Подготовку опытных образцов проводили методом полусухого прессования порошкообразной массы. Исходную реакционную смесь предварительно подвергали совместному мокрому помолу в микрошаровой мельнице в течение 15 мин до остатка на сите с сеткой № 0063 1–2%. Пресс-порошок готовили, обезвоживая полученную глинистую суспензию в гипсовых формах. Далее пластическую массу сушили при температуре (100±5)°С в сушильном шкафу. Затем ее измельчали до остатка 1–2% на сите № 1, увлажняли водой до требуемой влажности и гранулировали через сито с размерами отверстий 1,0 мм. Полученный порошок вылеживался в течение суток в закрытой таре для выравнивания влажности. Прессовочную влажность в каждом конкретном случае определяли экспериментально, для исследуемых образцов она находилась в пределах 7–10%.

Образцы в виде балочек размером (50±0,5)×(5±0,5) мм прессовали на гидравлическом прессе при давлении прессования 20 МПа.

Высокотемпературную термообработку образцов, высушенных в сушильном шкафу при температуре (100±5)°С, проводили в электрической печи SNOL 7,2/1300 с силитовыми нагревателями при температуре 900–1250°С с определенным температурным режимом для каждой серии образцов, выдержкой при максимальной температуре 1 ч и скоростью подъема температуры 200–250°С/ч.

ТКЛР опытных образцов с подшлифованными до параллельности гранями определяли на горизонтальном кварцевом дилатометре системы института стекла и керамики ДКВ-2 в интервале температур 20–400°С. Запись показаний индикатора часового типа производили через каждые 50°С согласно ГОСТ 24409-80. Подготовленный образец, помещенный в кварцевую трубку и прижатый кварцевым стержнем, вставляли в электрическую печь. Температуру в печи измеряли проградуированной хромель-алюмелевой термопарой. Скорость подъема температуры в печи составляла 4–5°С/мин. Средняя ошибка измерения – 1–2%. Расчет среднего ТКЛР образца в интервале температур α , К⁻¹, проводили по формуле

$$\alpha = \frac{nk}{(t_2 - t_1)l} + \alpha_{\text{кв}},$$

где n – показание индикатора, дел.; k – цена деления индикатора, мм; $(t_2 - t_1)$ – разность температур в выбранном интервале, °С; l – длина образца, мм; $\alpha_{\text{кв}}$ – поправка на расширение кварцевого стекла, К⁻¹.

В результате проведенных исследований установлено, что значения ТКЛР полученных материалов изменяются в широких пределах (0,72–9,21) · 10⁻⁶ К⁻¹ и зависят как от состава образцов, так и от температуры синтеза. Снижение ТКЛР исследуемого материала происходит при использовании в качестве модифицирующих добавок оксидов ZnO, FeO, MnO и Cu₂O. При увеличении содержания модифицирующей добавки в составе образцов исследуемого материала ТКЛР

керамики постепенно уменьшается и достигает своего минимального значения при полной замене MgO на модифицирующие оксиды ZnO, FeO, MnO (рис. 1).

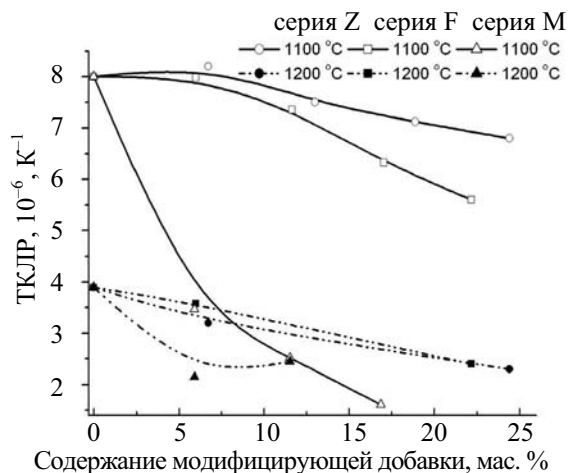


Рис. 1. Зависимость ТКЛР образцов серий Z, F и M от содержания модифицирующей добавки при различных температурах синтеза. Температура измерения – 400 °C

Высокие значения ТКЛР образцов исходного состава I, полученных при 1100–1200 °C, объясняются тем, что в указанном интервале температур еще не происходит образования кордиерита в них. Известно, что его образование начинается при температуре выше 1200 °C и идет через образование метасиликата магния MgSiO₃ и кварцеподобной кристаллической фазы. Поэтому значения ТКЛР образцов исходного состава значительно превышают значения ТКЛР кордиерита – (1,4–2,0) · 10⁻⁶ К⁻¹, представленные в литературе [4].

Снижение ТКЛР керамических композиций, содержащих оксиды ZnO, FeO и MnO, обусловлено большей степенью ковалентности связи в модифицирующих оксидах по сравнению с оксидом магния. Так как тепловое расширение керамики связано с увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов относительно их среднего положения в кристаллической решетке, значение ТКЛР определяется прочностью химических связей, и у кристаллов с ковалентными связями оно значительно меньше [4].

Повышение степени ковалентности связи в оксидах MnO, FeO и ZnO по сравнению с MgO объясняется усилением поляризационных процессов, обусловленных электронной структурой вводимых ионов. Ионы Zn²⁺, Cu⁺, Mn²⁺ и Fe²⁺ с большими радиусами и незаконченным внешним 18-электронным слоем поляризуются в значительно большей степени по сравнению с ионом Mg²⁺, имеющим меньший ионный радиус и законченную внешнюю 8-электронную оболочку (табл. 2). Сочетание значительной поляризации вводимых ионов с высокими значениями

собственного поляризующего действия на ион O²⁻ приводит к образованию «дополнительного поляризационного эффекта» (табл. 2), что способствует сокращению межатомных расстояний и повышению степени ковалентности связи [5].

Таблица 2
Характеристика иона Mg²⁺ и ионов (X²⁺, X⁺) модифицирующих элементов

Ион	Структура внешней электронной оболочки	Радиус иона, нм	Относительный поляризующий потенциал I
Mg ²⁺	...2s ² 2p ⁶ 3s ⁰	0,074	0,83
Mn ²⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ⁰	0,091	0,85
Fe ²⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ⁰	0,080	0,89
Cu ⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ⁰	0,098	1,03
Zn ²⁺	...3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ⁰	0,083	1,01

Степень ковалентности связи в оксиде Cu–O также больше ковалентности связи Mg–O, следовательно, можно предположить, что введение добавки CuO должно привести к снижению ТКЛР керамического материала.

Однако, как видно из рис. 2 и 3, значения ТКЛР образцов материала серий C и CZ значительно превышают значения ТКЛР образцов материала серии I.

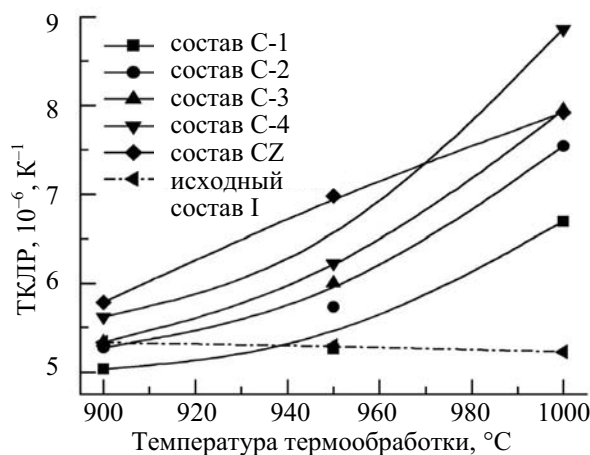


Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов различных составов от температуры термообработки. Температура измерения – 100 °C

Это превышение можно объяснить исходя из того, что основные теплофизические характеристики исследуемого материала самым тесным образом связаны с составом и структурой кристаллической и стекловидной фаз [4].

Вероятно, в данном случае более существенное влияние на температурное расширение керамики оказывает строение кристаллической решетки образующегося материала алюмината меди (II).

Так как упаковка структурных элементов в соединении типа «шпинель» CuAl₂O₄ [4] более плотная по сравнению с Mg₂Al₄Si₅O₁₈,

в структуре CuAl_2O_4 при увеличении температуры тепловая энергия не расходуется на изменение углов связи и увеличение амплитуды поперечных колебаний. И поэтому при нагревании большая часть тепловой энергии в кристаллической решетке CuAl_2O_4 расходуется на увеличение амплитуды колебаний атомов от их среднего положения, обуславливая высокие значения ТКЛР CuAl_2O_4 , и всего медьсодержащего материала в целом.

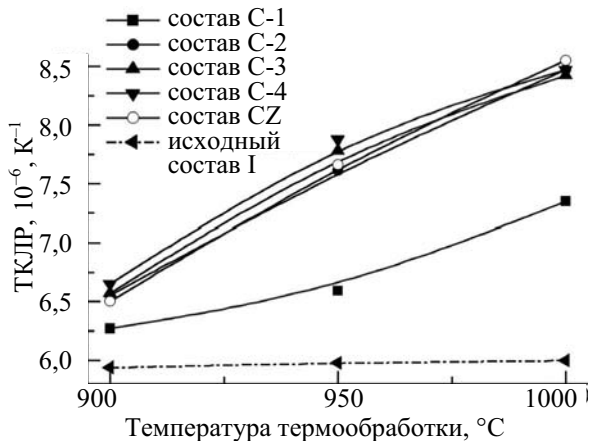


Рис. 3. Зависимость ТКЛР образцов различных составов от температуры термообработки. Температура измерения – 400°C

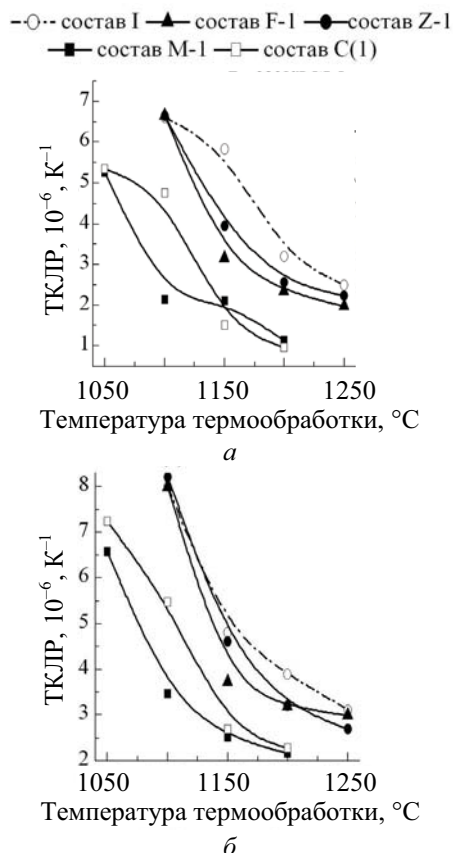


Рис. 4. Зависимость ТКЛР образцов составов с частичным замещением MgO на модифицирующие оксиды от температуры термообработки. Температура измерения – 100°C (а) и 400°C (б)

Введение в исходный состав I в качестве модифицирующих добавок оксидов MnO , FeO и Cu_2O приводит к образованию соединений алюмосиликатного ряда с кристаллической решеткой кордиерита, обладающих сильной анизотропией вдоль различных кристаллографических осей, что приводит к анизотропии термического расширения и небольшому значению ТКЛР для всего материала в целом [4]. Уплотнение структуры материала вследствие изоморфного замещения в кристаллической решетке $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ионов Mg^{2+} на ионы Mn^{2+} и Fe^{2+} , имеющие близкие, но несколько большие по размеру ионные радиусы, способствует меньшей подвижности ионов, находящихся в октаэдрической позиции. Это, в свою очередь, приводит к снижению ТКЛР вдоль кристаллографических осей a и b в структуре материала в наибольшей степени согласно [6]. В результате происходит значительное снижение ТКЛР модифицированных керамических материалов – $(0,72-1,65) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Повышение температуры синтеза способствует снижению ТКЛР материалов, полученных из составов серий Z, F, M и C(I), что обусловлено более интенсивным образованием в них малорасширяющихся кристаллических фаз при повышении температуры синтеза (рис. 4 и 5).

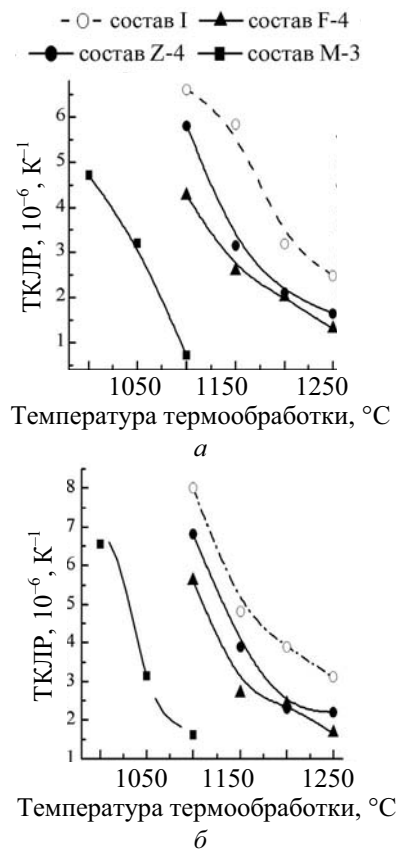


Рис. 5. Зависимость ТКЛР образцов составов с полным замещением MgO на модифицирующие оксиды от температуры термообработки. Температура измерения – 100°C (а) и 400°C (б)

В медьсодержащих системах (составы серий С и CZ) повышение температуры синтеза и количества модифицирующих добавок вызывают повышение ТКЛР (рис. 2 и 3). Такое влияние технологических параметров синтеза (количество добавки и температура синтеза) на ТКЛР образцов обусловлено легкоплавкостью систем $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CuO}(\text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{ZnO} - \text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Образование значительного количества расплава в процессе синтеза приводит к ухудшению физико-химических свойств синтезированных материалов, что вызывает увеличение их пористости и ТКЛР [4].

Увеличение температуры в зоне измерения ТКЛР (рис. 6) приводит к последовательному увеличению его значения. Это обусловлено увеличением амплитуды колебаний ионов относительно их среднего положения в кристаллической решетке материала при его нагреве.

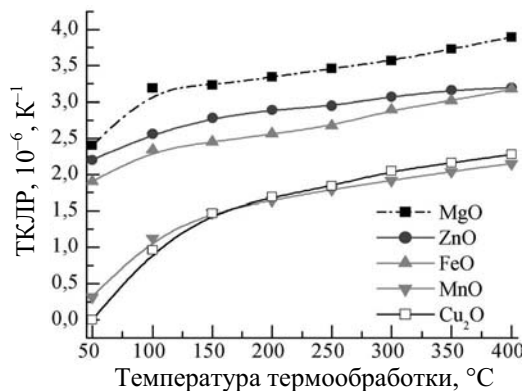


Рис. 6. Зависимость ТКЛР образцов от температуры измерения. Температура синтеза – 1200°C

При этом значения ТКЛР более интенсивно возрастают для образцов составов М и С, а при более высокой температуре и для составов F. Это обусловлено как электронной структурой модифицирующих элементов, так и технологическими параметрами синтеза. Подвижность ионов меньших размеров (Mn^{2+} и Fe^{2+}) в большей степени увеличивается при повышении температуры по сравнению с ионами больших размеров (Zn^{2+}).

В то же время, относительно большая легкоплавкость систем, содержащих указанные ионы, способствует увеличению в структуре керамического материала количества стекловидной фазы. Подвижные ионы этой фазы из-за меньшего закрепления в структуре материала в большей степени чувствительны к нагреванию.

Заключение. Исследовано влияние введения модифицирующих добавок оксидов некоторых переходных металлов (MnO , FeO , CuO , Cu_2O и ZnO) в магнийалюмосиликатную систему на ТКЛР керамических материалов, полученных на ее основе. Изучение зависимости значений ТКЛР опытных образцов от исходного состава и температуры синтеза показало, что она имеет сложный характер.

Установлено, что характер влияния модифицирующих добавок на величину ТКЛР материала определяется степенью ковалентности химической связи в модифицирующем оксиде и устойчивостью внешней электронной оболочки иона модифицирующего элемента, а также соотношением кристаллохимических характеристик ионов модифицирующих элементов и ионов кристаллической решетки немодифицированного материала.

Наиболее эффективное влияние на снижение термического расширения керамического материала оказывают оксиды, катионы которых характеризуются более устойчивой внешней электронной оболочкой и большей степенью ковалентности связи.

Установленные закономерности определяют возможность осуществления научно-обоснованного выбора модифицирующих добавок при решении практических задач получения керамических материалов с низким значением ТКЛР.

В ходе исследований получены керамические материалы, значения ТКЛР которых изменяются в достаточно широких пределах – $(0,72-8,92) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Сравнение ТКЛР исследуемых образцов с требованиями ГОСТ 20419-83 позволяет считать, что модифицирование магнийалюмосиликатной системы оксидами ZnO , MnO , Cu_2O и FeO целесообразно, так как позволяет получить термостойкие керамические материалы.

Литература

1. Салычиц, О. И. Фазовый состав структура и свойства материалов на основе системы $\text{MgO}(\text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова, Е. М. Дятлова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 8. – С. 3–7.
2. Салычиц, О. И. Влияние модифицирующих добавок оксидов 3d-элементов на свойства магниевого алюмосиликата $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ / О. И. Салычиц // Научный потенциал студенчества – будущему России: материалы II Международ. науч. студ. конф., Ставрополь, 18–19 апр. 2008 г.: в 3 т. / Северо-Кавказ. гос. техн. ун-т. – Ставрополь, 2008. – Т. 3. – 180 с.
3. Салычиц, О. И. Свойства материала, синтезированного на основе кордиерита и модифицированного оксидом цинка / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 3. – С. 3–8.
4. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
5. Некрасов, Б. В. Основы общей химии: в 2 т. / Б. В. Некрасов. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1973. – 2 т.
6. Miyake, Akira. Effect of ionic size on the thermal expansions of low-temperature cordierite by molecular dynamic simulation / Akira Miyake // Journal of the American ceramic society. – 2005. – Vol. 88, № 1. – P. 121–126.