

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ЦИНКА

The purpose of our researches is the comparative analysis of modifying action of zinc oxide on structure and properties of cordierite ceramics, which have been synthesized from natural raw material and from chemically pure oxides. Equimolecular replacement of magnesium oxide on zinc oxide in structure of cordierite promotes an intensification of the process of sintering of ceramic material. Formation of independent crystal phases of ganit ($ZnO \cdot Al_2O_3$) and vilemit ($2ZnO \cdot SiO_2$) promotes decrease in thermal expansion and increase of electric resistance of materials. The compound of raw materials influences only on kinetics of phases formation in system $MgO (ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$.

Введение. Кордиеритовые материалы ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) имеют высокую термостойкость и диэлектрические характеристики, позволяющие использовать их в машиностроительной и других отраслях промышленности. Однако ряд недостатков кордиеритовой керамики (узкий интервал спекания, высокая пористость, низкая плотность) значительно ограничивают область ее применения. К недостаткам кордиеритовой керамики относится и то, что наиболее легкоплавкая эвтектика в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ образуется лишь при $1345^\circ C$. Поэтому синтез материала на основе кордиерита требует высоких температур. В условиях всемерной экономии энергоресурсов эта проблема производства кордиеритовых материалов приобретает особую актуальность.

Известно [1], что синтез кордиерита возможен как непосредственно из оксидов, взятых в стехиометрическом отношении (13,7 мас. % MgO , 34,9 мас. % Al_2O_3 , 51,4 мас. % SiO_2), так и из природных материалов (тальк, глинозем, огнеупорная глина, каолин, пегматит и др.).

Цель настоящей работы – сравнительный анализ модифицирующего действия добавки оксида цинка на структуру и свойства кордиеритовой керамики, синтезированной из природного сырья (группа А) и из химически чистых оксидов (группа Б).

Экспериментальная часть. Для проведения такого анализа нами были исследованы опытные составы системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, полученные в результате постепенной эквимолекулярной замены оксида магния в составе кордиерита на оксид цинка вплоть до полного выведения MgO из магнийалюмосиликатной системы.

Для синтеза опытных образцов группы А использовались сырьевые материалы: глина огнеупорная Веселовского месторождения, тальк онотский, технический глинозем, группы Б – оксид магния (марка «х. ч.»), оксид алюминия (марка «х. ч.») и кварцевый песок Новоселовского ГОКа. В качестве модифицирующей добавки использовался химически чистый оксид цинка. Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в таблице.

Опытные образцы получали методом полусухого прессования из порошкообразной массы с влажностью 7 % при давлении 20 МПа. В качестве технологической связки в массах группы Б использовали органическое связующее – 2 %-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Спекание образцов групп А и Б проводили в электрической печи с силитовыми нагревателями при температурах 1100, 1150, 1200 °C и 1300, 1350, 1400 °C соответственно.

Таблица

Химический состав сырьевых материалов

Материал	Массовое содержание оксидов, %										
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	SO_3	ZnO	п. п. п.
Глина Веселовская	53,74	30,16	0,87	0,98	0,80	0,72	1,54	0,83	0,24	–	10,12
Тальк онотский	62,50	0,50	31,10	0,40	–	0,50	–	–	–	–	5,00
Технический глинозем	–	99,98	–	–	–	–	–	–	–	–	0,02
Кварцевый песок Новоселовского ГОКа	99,98	–	–	0,01	–	–	–	–	–	–	0,01
MgO (марка «х. ч.»)	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–
Al_2O_3 (марка «х. ч.»)	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
ZnO (марка «х. ч.»)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–

Физико-химические свойства опытных образцов, характеризующие степень спекания керамики, оценивали по значениям усадки, водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности. Установлено, что добавка оксида цинка оказывает одинаковое влияние на характер спекания магнийалюмосиликатной системы, синтезированной на основе различных сырьевых материалов. При замене MgO на ZnO увеличивается кажущаяся плотность образцов, что объясняется образованием более плотных кристаллических фаз, а также повышением плотности стекловидной фазы, обогащаемой ZnO, имеющим большую молекулярную массу по сравнению с MgO.

С повышением температуры синтеза процессы массопереноса в материале активизируются, увеличивается количество расплава, уменьшается его вязкость и повышается проникающая способность в микрокапилляры. Пористость материала (как открытая, так и закрытая) уменьшается, вследствие чего снижается водопоглощение образцов. Накопление расплава, действие сил поверхностного натяжения приводят к уплотнению и увеличению усадки образцов.

Как видно из рис. 1, для образцов группы Б значения водопоглощения несколько выше, чем для образцов группы А.

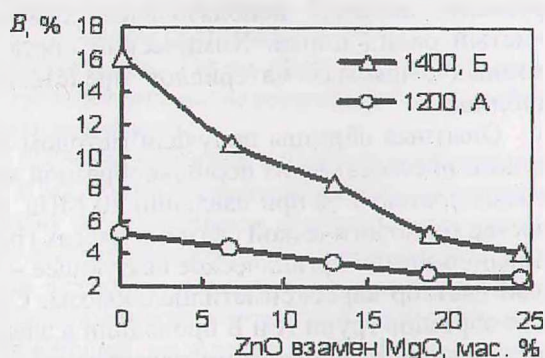


Рис. 1. Зависимость водопоглощения образцов групп А и Б, синтезированных при температурах 1200 и 1400 °С соответственно, от содержания ZnO

Это связано с особенностями процесса спекания в системе, синтезированной из химически чистых оксидов, в шихте которой отсутствуют легкоплавкие компоненты, и поэтому образуются меньшее количество расплава.

Результаты исследования фазового состава опытных образцов методом РФА представлены в виде гистограмм (рис. 2, а, б, в, г). Их анализ приводит к выводу, что все образцы материала полиминеральны. Фазовый состав исходного материала (без добавки ZnO) группы А (рис. 2, а) представлен клиноэнстатитом, энстатитом, кварцем и незначительным количеством муллита. При повышении температуры обжига содержание кордиеритовой фазы заметно возрастает и одновременно уменьшается содержа-

ние кристаллического кварца. Образцы исходного состава группы Б (рис. 2, б) также имеют сложный фазовый состав, однако первичными кристаллическими фазами являются шпинель и кварц. Их взаимодействие приводит к образованию кордиерита, о чем свидетельствует увеличение интенсивностей дифракционных максимумов кордиерита на рентгенограмме при увеличении температуры обжига образцов.

Эквимолекулярная замена оксида MgO на ZnO приводит к качественному изменению фазового состава образцов (рис. 2, в, г) и образованию кристаллических фаз: ганит ($ZnO \cdot Al_2O_3$) и виллемит ($2ZnO \cdot SiO_2$).

Качественные и количественные изменения фазового состава образцов не могут не отразиться на эксплуатационных характеристиках материала, его температурном коэффициенте линейного расширения (ТКЛР) и удельном объемном электрическом сопротивлении (ρ_v). На рис. 3 представлены зависимости ТКЛР исследуемых образцов в зависимости от содержания добавки ZnO при температуре 400 °С.

Как видно, значения ТКЛР образцов находятся в очень широких пределах от $8,30 \cdot 10^{-6}$ до $1,78 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и зависят как от состава, так и от температуры синтеза. Высокие значения ТКЛР образцов исходного состава по сравнению с теоретическим значением ТКЛР кордиерита ($1,4-2,0 \cdot 10^{-6}$ [1]) объясняются недостаточным количеством кордиерита в них, что согласуется с данными рентгенофазового анализа образцов (рис. 2). При увеличении содержания ZnO в составе образцов обеих групп ТКЛР керамики постепенно уменьшается и достигает своего минимального значения при полной замене MgO на ZnO.

Повышение температуры спекания способствует снижению ТКЛР для всех изученных составов, что обусловлено более интенсивным выделением малорасширяющихся кристаллических фаз. Следует отметить более низкие значения ТКЛР образцов группы Б, синтезированных при температурах 1300 и 1350 °С, по сравнению с образцами группы А, синтезированными при температурах 1100 и 1150 °С. Меньшее значение ТКЛР образцов группы Б объясняется большим выходом кристаллических фаз (виллемит, кордиерит) при синтезе образцов при более высокой температуре из химически чистых оксидов [2].

Этот факт подтверждают данные дифференциально-термического анализа (ДТА) составов цинксодержащих масс. На кривой ДТА массы группы А (рис. 4, а) имеется экзотермический эффект при 800–940 °С, который можно объяснить перестройкой решетки метакаолинита, возможными полиморфными превращениями глинозема, переходом аморфизированной структуры в скрытокристаллическую либо формированием цинксодержащих кристаллических фаз.

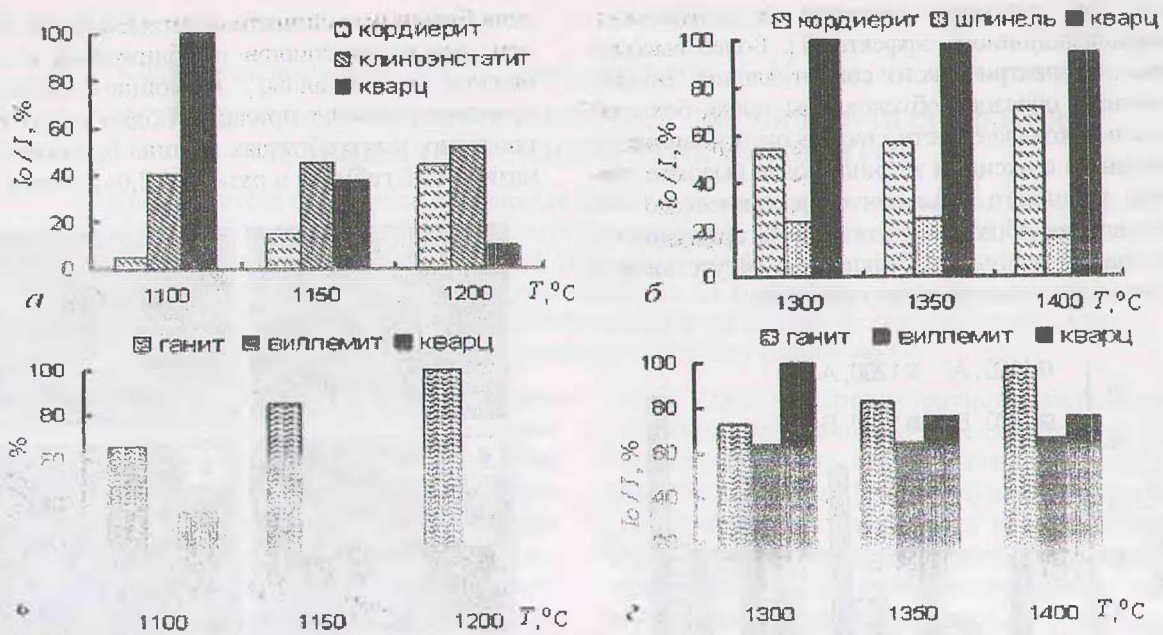


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности дифракционных кристаллических фаз от температуры синтеза: а и б – исходный материал групп А и Б соответственно; в и г – полная эквивалентная замена MgO на ZnO групп А и Б соответственно

На термограмме массы группы Б (рис. 4 б) следует отметить отсутствие какого-либо эффекта связанного с образованием цинксо-держащих кристаллических фаз до температуры 1200 °С. На кривой ДТА имеются только эндотермический эффект, связанный с удалением небольшого количества сорбированной воды (100 °С) и несколько эндозффектов (160–320 °С), вызванных разложением органического связующего (карбоксиметилцеллюлоза) с образованием летучих соединений.

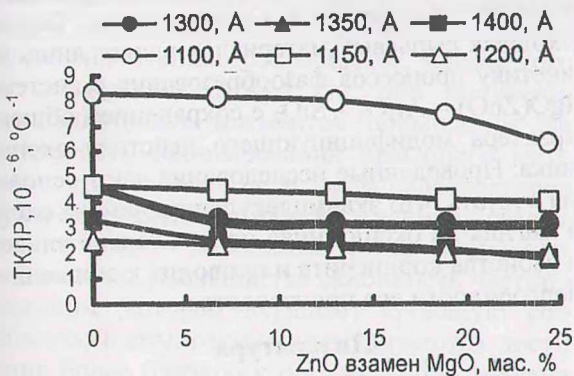


Рис. 3. Зависимость ТКЛР образцов групп А и Б, синтезированных при различных температурах, от содержания ZnO

Величина удельного объемного электрического сопротивления при температуре 600 °С, как и предполагалось, довольно высока (рис. 5). Добавка ZnO приводит к увеличению электрического сопротивления образцов обеих групп. Если учитывать, что кристаллические фазы керамических материалов в большинстве случаев характеризуются

преимущественно ионными связями, электропроводность керамики обусловлена перемещением ионов, вырывающихся из решетки под влиянием флуктуаций теплового движения.

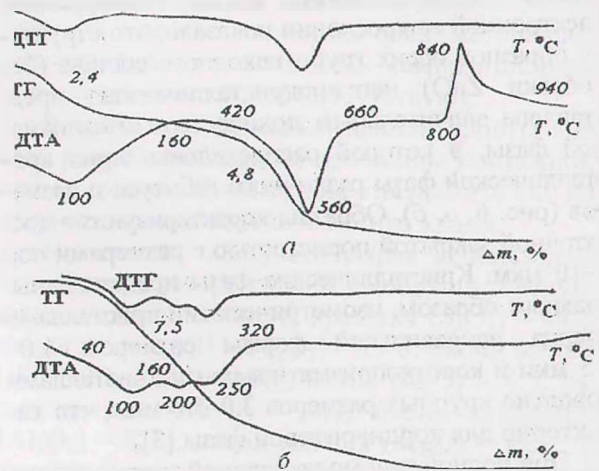


Рис. 4. Дериватограммы цинксо-держащих масс: а – группы А; б – группы Б

При низких температурах передвигаются слабо закрепленные ионы, входящие в состав примесей. При высоких температурах движутся основные ионы кристаллической решетки. Ионы Zn^{2+} при одинаковом заряде с ионами Mg^{2+} обладают большими размерами (ионный радиус 0,083 нм) по сравнению с ионами Mg (0,074 нм), вследствие чего тормозят движение примесных ионов щелочных металлов стекловидной фазы. Поэтому их присутствие способствует более плотной упаковке структурных элементов и понижает тем самым электропроводность всей системы. Такое влияние

ионов Zn^{2+} составляет сущность так называемого нейтрализационного эффекта [1]. Более высокие значения электрического сопротивления цинксо-держащих образцов обусловлены также большей степенью ковалентности связи в оксиде цинка по сравнению с оксидом магния. Более высокие значения удельного объемного электрического сопротивления образцов группы Б по сравнению с образцами группы А объясняются отсутствием в химически чистых оксидах примесей.

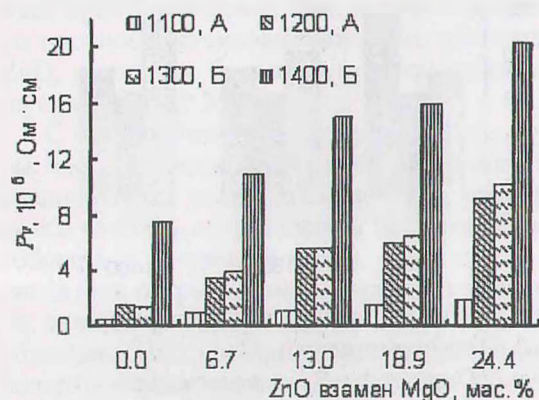


Рис. 5. Зависимость ρ_v образцов групп А и Б, синтезированных при различных температурах, от содержания ZnO

Исследования микроструктуры опытных образцов с использованием метода сканирующей электронной микроскопии показало, что структура образцов обеих групп исходного состава (без добавки ZnO) неполнокристаллическая, представлена значительным количеством стекловидной фазы, в которой распределены зерна кристаллической фазы различного габитуса и размеров (рис. 6, а, б). Образцы характеризуются достаточной закрытой пористостью с размерами пор 5–10 мкм. Кристаллические фазы представлены, главным образом, изометрическими кристаллами кварца неправильной формы размером 1,0–1,5 мкм и короткопризматическими кристаллами довольно крупных размеров 3,0–5,0 мкм, что характерно для кордиеритовой фазы [3].

При полной эквимолекулярной замене оксида магния оксидом цинка при одинаковой температуре термообработки (1200 °С) структура образцов обеих групп приближается к полнокристаллической с равномерным распределением зерен и минимальным количеством стекловидной фазы (рис. 6, в, г), что оказывает влияние на механические и электроизоляционные свойства керамики.

Структура образцов группы Б образована преимущественно хорошо спекшимися между собой кристаллами ганита размером 1,5–2,5 мкм изометрической, практически во всех случаях неправильной формы. Сравнительно редко наблюдаются прослойки стекла толщиной около 0,1 мкм. Структура образцов группы А представ-

лена большим количеством стеклофазы, в связи с чем форма кристаллов приближается к совершенной. Кристаллы, имеющие радиально-лучистое строение, прилегают один к другому не так тесно, как в образцах группы Б, имеют призматический габитус и размеры 2,0–2,5 мкм.

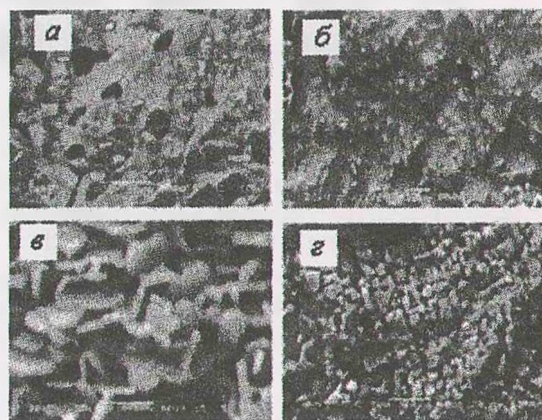


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки образцов: а и б – исходный материал групп А и Б соответственно; в и г – материал, модифицированный оксидом цинка групп А и Б соответственно

Заключение. Таким образом, основные эксплуатационные характеристики исследуемого керамического материала зависят от его фазового состава и структуры и определяются степенью и характером спекания. Введение ZnO в состав кордиеритовой керамики способствует интенсификации спекания, образованию более плотных кристаллических фаз (ганит, виллемит), что приводит к уплотнению структуры материала, снижению его термического расширения, а также повышает удельное объемное электрическое сопротивление. Состав исходных сырьевых материалов влияет лишь на кинетику процессов фазообразования в системе $MgO(ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ с сохранением общего характера модифицирующего действия оксида цинка. Проведенные исследования дают основания считать, что эквимолекулярная замена оксида магния на оксид цинка положительно влияет на свойства кордиерита и приводит к снижению энергоёмкости его производства.

Литература

1. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al_2O_3 -содержащих компонентов / Л. Д. Зобина [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1987. – № 2. – С. 24–27.
3. Минералогия и петрография сырья для производства строительных материалов и технической керамики / Ю. И. Гончаров [и др.]; под общ. ред. Ю. И. Гончарова. – Белгород: БелГТАСМ, 2001. – 181 с.