

образцов в печи, составляющей 5 °С/мин. Микротвердость глазурей определялась на приборе ПТМ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке на индентор 200 г с обработкой данных с помощью фотоэлектронного микрометра (ОСБ «Спектр», Россия).

Износостойкость покрытий исследовалась по ГОСТ 6787–90.

Полуфриттованные глазурные покрытия характеризовались матовой, шелковистой фактурой и величиной блеска в пределах 10–15 %. Значения микротвердости полуфриттованных глазурных покрытий изменялось в интервале 8960–9020 МПа, белизна – 83–89 %. Значение ТКЛР покрытий составило $(67-72) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур (20–400)°С, твердость по шкале Мооса – 7–8, по износостойкости они отвечали 3 степени.

Дифференциально-термический анализ глазурей выполнен с помощью дериватографа OD–102 фирмы «МОМ» (Венгрия). Установлено, что в интервале температур 120–125 °С эндозэффект связан с удалением физической влаги. При температуре 560 °С отмечается эндотермический эффект, обусловленный разложением каолинита. Диссоциация карбонатов характеризуется двумя эндозэффектами: при температуре 810–815 °С, обусловленными разложением магнезита, и при 860–865 °С – CaCO_3 . Интенсивный экзозэффект при 910–915 °С свидетельствует о высокой степени кристаллизационных процессов.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (ФРГ). С помощью рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав покрытий представлен цирконом и диопсидом, присутствует небольшое количество волластонита и анортита. Проведенные испытания глазурных покрытий в условиях промышленного производства на ОАО «Керамин» свидетельствуют о возможности внедрения рецептур глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик покрытий.

УДК 666.632

Салычниц О.И.

МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $\text{MGO}(\text{MNO})\text{-AL}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ И $\text{MGO}(\text{Cu}_2\text{O})\text{-AL}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь

Научный руководитель: канд. хим. наук, доц. Орехова С.Е.

Influence of addition of transitional elements MnO and Cu₂O oxides used as modifiers on structure and properties of ceramic materials of MgO–Al₂O₃–SiO₂ system has been studied. Introduction of MnO and Cu₂O in structure of

cordierite promotes intensification of the process of sintering, improves physicochemical and thermophysical properties of cordierite ceramics. Ceramic materials on the basis of systems $MgO(MnO)-Al_2O_3-SiO_2$ and $MgO(Cu_2O)-Al_2O_3-SiO_2$ with high thermophysical characteristics have been obtained. These materials can be used in conditions of sharp temperature gradients without cracking. Decrease of power resources of production of ceramic materials and increase in service life of the given material makes it favorable for introduction into manufacture.

На основе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ разработаны и широко используются термостойкие керамические материалы, способные работать в условиях высоких температур, не разрушаясь и сохраняя свои свойства [1-3]. Наиболее перспективным материалом для работы в таких условиях является магниевый алюмосиликат – кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Кордиеритовая керамика обладает низким термическим расширением и выраженными диэлектрическими свойствами. Однако вследствие высокой температуры (1300–1400 °С) и узкого интервала спекания, кордиерит обладает низкой плотностью, высокой пористостью и недостаточной механической прочностью. Это существенно снижает срок эксплуатации и долговечность изделий из кордиерита.

Целью работы является изучение влияния модифицирующих добавок оксидов переходных элементов марганца (II) и меди (I) на структуру и свойства кордиеритовой керамики.

Исследованы композиции, полученные на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, путем частичной эквимолекулярной замены оксида магния MgO в составе кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ на оксиды MnO и Cu_2O .

Синтез опытных композиций выполнен по стандартной керамической методике из порошкообразных масс с использованием в качестве исходных компонентов глины огнеупорной, талька и технического глинозема. Модифицирующие добавки оксидов переходных элементов вводились в виде карбоната марганца (II) ($MnCO_3$, марка «ч») и оксида меди (I) (Cu_2O , марка «ч»).

Спекание образцов проводилось в электрической печи SNOL 7,2/1300 с программным управлением при температурах 1050–1200 °С.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии изучен фазовый состав и структура опытных образцов.

Проведен анализ физико-химических, тепло- и электрофизических свойств опытных образцов. Характеристики физических свойств синтезированных материалов представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) немодифицированного материала – кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ в интервале температур обжига 1100–

1200 °С значительно превышают ТКЛР кордиерита, полученного при температурах 1300–1400 °С [3]. Это объясняется тем, что при обжиге в интервале температур 1100–1200 °С не достигается полнота образования кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Таблица – Физические свойства исследуемых материалов

Характеристики исследуемых материалов	Система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$				Система $MgO(MnO)-Al_2O_3-SiO_2$			Система $MgO(Cu_2O)-Al_2O_3-SiO_2$	
	Без добавок				Добавки, мас.%			Добавки, мас.%	
					5,0	10,0	15,0	5,0	
Температура спекания, °С	1100	1150	1200	1300–1400	1050	1050	1050	1150	1200
ТКЛР, $10^{-6}, K^{-1}$ (при 100 °С)	6,60	5,80	3,60	2,0–2,3 [2]	5,26	3,43	0,84	1,50	0,96
ρ_v , Ом·см, 10^{10} (при 100 °С)	3,0	3,25	3,28	1–10 [2]	12,3	11,5	5,97	–	–
Плотность, г/см ³	2,39	2,50	2,62	–	2,37	2,40	2,54	2,55	2,80
Пористость, %;	14,8	8,80	2,75	–	11,94	5,86	0,79	6,54	1,90

Установлено, что модифицирующее действие добавок MnO и Cu_2O способствует интенсификации спекания керамического материала, снижению пористости, водопоглощения и повышению плотности исследуемого материала в интервале температур обжига 1050–1150° С.

Как следует из результатов РФА, частичная замена MgO на Cu_2O способствует образованию низкотемпературного кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ уже при обжиге при температуре 1100 °С в течение 0,5 ч.

Образование низкотемпературного кордиерита возможно только через шпинели и кремнезем [4]. Одинаковый тип кристаллической решетки шпинелей $MgAl_2O_4$ и $CuAl_2O_4$ обуславливает значительную скорость образования твердого раствора $MgAl_2O_4-CuAl_2O_4$ в присутствии образовавшегося в начальный период обжига $CuAl_2O_4$.

Формирование твердого раствора типа шпинели $MgAl_2O_4-CuAl_2O_4$ и SiO_2 -кристобалита, обладающего высокой степенью дефектности кристаллической решетки, способствуют более интенсивному образованию низкотемпературного кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ по сравнению с образцами без модифицирующей добавки. Это сказывается на значениях

термического расширения медьсодержащих образцов, значения ТКЛР которых значительно меньше ТКЛР немодифицированных образцов.

Введение в исходный состав в качестве модифицирующих добавок оксида марганца (II) приводит к уплотнению структуры исследуемых материалов и значительному снижению их термического расширения. Это объясняется частичным изоморфным замещением в составе кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ионов Mg^{2+} на ионы Mn^{2+} с близким, но несколько большим размером ионных радиусов, что способствует образованию твердого раствора алюмосиликатного ряда $Mg_2Al_4Si_5O_{18}-Mn_2Al_4Si_5O_{18}$.

Вследствие уплотнения структуры кордиерита подвижность примесных ионов проводимости существенно ограничена, что обуславливает повышение удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) марганецсодержащих композиций по сравнению с $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ при низких температурах.

В результате проведенных исследований установлено положительное влияние модифицирующих добавок оксидов переходных элементов на структуру и свойства материала, синтезированного на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Установлено, что введение оксидов MnO и Cu_2O в состав исследуемых композиций активизирует процесс спекания и приводит к улучшению физико-химических и теплофизических свойств синтезированной керамики, а также к снижению энергозатрат в процессе синтеза.

На основе систем $MgO(MnO)-Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO(Cu_2O)-Al_2O_3-SiO_2$ получены керамические материалы с плотностью 2,6–2,8 г/см³ и водопоглощением 1,5–0,5 %, обладающие высокими теплофизическими характеристиками, что обуславливает возможность их применения в современных установках, работающих в условиях резкого термоциклирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман [и др.]; под общ. ред. И.Я. Гузман. – М.: Стройматериалы, 2003. – 496 с.
2. Белинская, Г.В. Технология электровакуумной и радиотехнической керамики / Г.В. Белинская, Г.А. Выдрик. – М.: Энергия, 1977. – 336 с.
3. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
4. Бессонов, А.Ф. Кинетика и механизм образования фаз при нагревании смеси оксидов MgO , Al_2O_3 , и SiO_2 / А.Ф. Бессонов, Е.В. Бессонова // Неорганические материалы. – 1984. – № 1. – С. 92 – 96.