

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ КАЛЬЦИЯ НА СВОЙСТВА СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКИ

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Стеатитовая керамика относится к фарфороподобным материалам с 30—35% стеклофазы. Такое соотношение фаз получается, когда при составлении шихты к тальку наряду с глинистыми компонентами добавляется 6—10% специальных плавней (BaCO_3 , CaCO_3 или SrCO_3) [1]. Большинство магнезиально-силикатных систем (кордеиритовая керамика, стеатитовая керамика) характеризуются узким интервалом спекания и интервалом спекшегося состояния [2]. Для создания более благоприятных условий спекания стеатитовой керамики добавка BaCO_3 является лучшей по сравнению с CaCO_3 . Окись кальция при обжиге керамики образует более подвижный силикатный расплав, что сужает интервал обжига изделий керамики и способствует росту кристаллов метасиликата магния. Поэтому при разработке стеатитовых составов идут на частичную или полную замену окиси кальция окисью бария [3] (табл. 1). Но в силу дешевизны и меньшей дефицитности карбонат кальция продолжает быть одним из компонентов стеатитовых масс [4].

В данной работе рассмотрено влияние кальция на свойства стеатитовых материалов с иных позиций, а именно с точки зрения влияния его на стабильность кристаллической фазы керамики (метасиликата магния). По имеющимся в настоящее время данным [5, 6] метасиликат магния может существовать в нескольких полиморфных модификациях, стабильность которых зависит от условий. Нестабильность отдельных форм метасиликата магния приводит к весьма нежелательному явлению — старению стеатитовых диэлектриков. Наши исследования показали, что причиной старения керамики является переход протоформы (протоэнстатита) в клиноформу (клиноэнстатита) метасиликата магния при температурах хранения и службы изделий. Данный процесс ускоряется в более крупных кристаллах MgSiO_3 [7].

Известно [8], что клиноэнстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ образуют непрерывный ряд моноклинных минералов с содержанием CaO от 0,0% до 26,0%. Для того, чтобы исследовать, как влияют небольшие количества CaO на структуру метасиликата магния, образующегося при синтезе стеатитового материала, тальк обжигался совместно с добавками CaO при 1300–1320°. (Предварительный обжиг талька на эти температуры является одной из технологических операций при производстве стеатитовой керамики). Количество CaO менялось от 0,1% до 10,0%, при этом он вводился водным раствором азотнокислой соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в прокаленный при 1000°C тальк. Этим достигалась предельная дисперсность и равномерность распределения добавок по всей массе материала. Тальк

Таблица 1

Химические составы стеатитовых материалов

Стеатитовый материал	Содержание окислов в вес %							Обозначение
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	CaO	сумма различных примесей	
К-1 [3]	61,7	30,9	2,5	2,3	0,82	1,25	0,53	I
П-5	57,7	27,6	1,75	—	12,35	0,05	0,55	II
П-5 с 2% CaO	56,4	27,0	1,75	—	12,3	2,00	0,55	III
Состав без BaO	58,3	28,0	4,7	—	—	8,30	0,70	IV

подвергался обработке в измельченном состоянии до размера частиц менее 0,5 мм (сито № 0,5).

Обработанный таким образом тальк прессовался при удельном давлении около 900 кг/см² в плоские образцы, после чего обжигался при 1300—1320°С.

Главным образом продуктом обжига чистых разновидностей природных тальков, например, Онотского и Алгуйского месторождений, является протоэнстатит — стабильная высокотемпературная модификация MgSiO₃ (см. табл. 2). Действие добавок на фазовый состав продуктов обжига онотского талька обнаруживается с количеством 0,5% CaO — на

Таблица 2

Данные рентгеновского анализа модификаций метасиликата магния и продуктов обжига онотского талька при 1300°С (анод — Си)

Протоэнстатит (эталон)		Продукт обжига талька		Продукт обжига талька с 2% CaO		Продукт обжига талька с 5% CaO		Клиноэнстатит (эталон)	
I	d/n (A°)	I	d/n (A°)	I	d/n (A°)	I	d/n (A°)	I	d/n (A°)
—	—	—	—	—	—	2,8	3,28	3,5	3,26
4,0	3,21	—	—	—	—	—	—	—	—
10,0	3,17	9,5	3,17	7,8	3,17	5,5	3,17	7,0	3,17
—	—	—	—	1,8	2,96	3,7	2,98	5,0	2,96
4,0	2,91	10,0	2,89	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10,0	2,87	10,0	2,87	10,0	2,86
2,5	2,71	1,5	2,72	1,5	2,71	0,6	2,72	—	—
3,5	2,55	2,6	2,60	2,0	2,52	1,2	2,52	2,5	2,52
2,0	2,46	0,9	2,46	3,1	2,48	1,9	2,46	2,5	2,45
2,0	2,30	1,4	2,30	1,0	2,29	0,5	2,28	1,0	2,33
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	2,10	0,5	2,10	0,8	2,10	1,5	2,10	5,0	2,10
5,0	1,97	2,5	1,96	1,5	1,96	0,5	1,97	0,5	1,97
0,5	1,80	1,6	1,80	1,1	1,78	1,4	1,78	2,0	1,78
2,0	1,71	1,1	1,71	0,6	1,70	0,6	1,70	0,5	1,68
1,6	1,65	1,1	1,66	—	—	—	—	—	—
2,0	1,64	1,5	1,63	—	—	—	—	0,5	1,64
1,5	1,64	0,9	1,61	1,2	1,61	2,1	1,61	4,0	1,60
0,5	1,51	0,9	1,52	0,9	1,51	1,6	1,52	3,0	1,52
4,0	1,49	2,1	1,49	1,5	1,49	—	—	—	—
3,0	1,46	1,3	1,45	0,6	1,45	—	—	4,6	1,45
—	—	0,6	1,36	1,3	1,37	2,2	1,37	3,5	1,36
2,0	1,31	1,3	1,31	—	—	—	—	—	—

рентгенограмме появляются линии клиноэнстатита (табл. 3). С добавкой CaO 5% практически весь MgSiO₃ в продуктах обжига талька (при 1300°С) выступает клиноэнстатитом, с размером кристаллов около 10 микрон. Протоэнстатит сохраняется в продуктах обжига талька при введении CaO от 1% до 3%, стабильность которого здесь много ниже (табл. 3, 4), чем после обжига природного талька. Эти данные позволили нам сделать весьма важные заключения относительно кальция в составах стеатитовых масс.

Таблица 3

Интенсивности максимумом протоэнстатита и клиноэнстатита на рентгенограммах продуктов обжига талька онотского с добавками CaO (обжиг при 1300°C) (абсолютные интенсивности в мм)

Количество введенного CaO в %	$\frac{d}{n}$ (Å) — протоэнстатита				$\frac{d}{n}$ — клиноэнстатита (Å)		
	1,97	1,49	1,31	3,28	2,96	2,10	1,37
0,0	38	39	25	—	—	—	—
0,1	36	45	35	—	—	7	—
0,5	38	55	40	—	15	9	6
1,0	40	44	30	—	20	10	6
2,0	25	25	15	20	30	14	12
5,0	10	11	5	28	72	30	42
10,0	—	—	—	32	80	35	40

Подавляющее большинство стеатитовых материалов, получаемых в настоящее время, по своему фазовому составу являются протоэнстатитовыми. Стекловидная фаза керамики препятствует превращению протоформы MgSiO₃ в клиноформу, но стабилизация не является полной [7].

Практически нестабильность протоэнстатита (склонность его к превращению) обнаруживается при растирании черепка изделий методом рентгенофазового анализа. На рентгенограмме растертого в тонкий порошок стеатитового материала резко усиливаются максимумы рентгеновских отражений клиноэнстатита:

$d = 2,95$; $d = 2,10$; $d = 1,37$ Å и ослабевают максимумы отражений протоэнстатита:

$d = 1,97$; $d = 1,49$; $d = 1,31$ Å (табл. 4, 1).

Таблица 4

Данные рентгеновского анализа изделий стеатитовой керамики с различным содержанием CaO (анод — Си)

I				II				III	
изделия стеатитовой керамики П-5 (обычной)				изделия керамики П-5 с 2,5% CaO введено в тальк с обжигом при 1300°C				стеатитовые изделия с кальцевой стеклофазой	
моноклит		порошок—60 мк		моноклит		порошок—60 мк		моноклит	
<i>I</i>	$\frac{d}{n}$ (Å)	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$ (Å)	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$ (Å)	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$ (Å)	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$ (Å)
3,7	4,08	2,0	4,02	4,0	4,05	3,9	4,01	2,5	3,24
1,8	3,32	2,2	3,30	1,9	3,30	3,0	3,29	4,0	3,17
3,7	3,22	3,4	3,21	—	—	—	—	10,0	2,98
10,0	3,17	10,0	3,16	10,0	3,15	10,0	3,13	6,3	2,88
—	—	2,5	2,94	1,9	2,95	3,0	2,94	1,0	2,75
6,0	2,90	—	—	—	—	—	—	3,5	2,54
—	—	4,4	2,86	5,4	2,87	5,6	2,84	7,0	2,49
2,0	2,72	1,6	2,70	2,5	2,71	2,3	2,70	2,5	2,45
2,9	2,55	3,2	2,53	3,2	2,53	3,3	2,53	1,9	3,25
—	—	—	—	1,9	2,50	2,1	2,50	1,7	2,18
0,8	2,46	1,4	2,45	1,2	2,45	1,8	2,45	3,4	2,12
2,2	2,30	2,0	2,20	1,4	2,29	1,4	2,29	2,5	2,03
1,0	2,22	1,1	2,21	0,7	2,21	0,8	2,20	1,1	1,98
—	—	1,1	2,10	0,5	2,09	1,2	2,10	1,0	1,80
3,1	1,96	2,9	1,96	3,4	1,96	3,0	1,96	2,0	1,75
1,0	1,80	0,7	1,80	0,9	1,80	0,7	1,80	1,0	1,65
1,2	1,70	1,2	1,70	1,3	1,70	0,8	1,70	3,9	1,61
1,0	1,65	0,5	1,65	0,9	1,65	0,9	1,65	2,1	1,49
1,9	1,63	1,9	1,63	1,4	1,63	1,7	1,63	1,3	1,47
2,7	1,49	2,5	1,49	2,5	1,49	2,3	1,49	2,3	1,40
0,4	1,35	1,0	1,36	0,5	1,37	0,8	1,37	0,8	1,37
2,0	1,31	1,8	1,31	1,6	1,31	1,2	1,31	—	—

При такой методике исследования обнаруживается тот факт, что при одинаковом фазовом составе неразрушенных изделий и одинаковой микроструктуре стабильность протоэнстатита керамики К-1 и (ЛК-1) много ниже стабильности протоэнстатита керамики П-5. Отличие данных материалов заключается в химическом составе (табл. 1), в частности, К-1 содержит 1,25% СаО. Чтобы убедиться в предположении, что причиной снижения стабильности кристаллофазы стеатитовых материалов являются примеси СаО, были получены изделия керамики П-5, но тальк предварительно обжигался с добавкой 2,5% СаО, введенной методом, уже описанным в данной работе. Эксперимент подтвердил предположения — стабильность протоэнстатита ухудшилась (см. табл. 4, II), линии клиноэнстатита прослеживаются даже в неразрушенном образце, интенсивность их значительно возрастает после растирания. Такое состояние структуры стеатитовых материалов нежелательно.

Влияние кальция на изменение химического состава и состояние пространственной решетки кристаллической фазы тальковой керамики сказывается и при введении кальция в шихту обычным способом в виде карбоната в качестве плавня. Степень внедрения кальция в структуру $MgSiO_3$ зависит от количества его в массе и температурного режима обработки. Кристаллическая фаза тальковой керамики, где кроме глины плавнем выступает $CaCO_3$ (химический состав табл. 1) представлена минералами ряда клиноэнстатит диопсид. На рентгенограмме неразрушенного изделия фиксируются максимумы, близкие к отражениям клиноэнстатита и диопсида (табл. 4, III); рентгенограмма однозначно не расшифровывается как клиноэнстатит, протоэнстатит или диопсид.

Выводами данной работы являются:

1. Отрицательное влияние кальция на процесс спекания стеатитовой керамики и свойства готовых изделий заключается не только в создании неблагоприятных свойств цементирующего расплава (подвижного расплава), но и в результате физико-химического взаимодействия с решеткой метасиликата магния.

2. Результатом такого взаимодействия может быть снижение стабильности протоэнстатитовой модификации $MgSiO_3$ в черепке керамики, а также более глубокие изменения в химическом составе и структуре кристаллической фазы керамики, в зависимости от количества примеси кальция.

3. Примеси окиси кальция (особенно в количествах 1—5%) нежелательны в стеатитовых массах как в виде загрязнений основного компонента, талька, так и при сознательном введении в шихту.

4. Неопасно введение карбоната кальция, как плавнеобразующего компонента в те керамические составы, где предполагается получить в качестве кристаллической фазы клинопироксены ряда клиноэнстатит — диопсид, не претерпевающие полиморфных превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Аветиков, Э. И. Зинько. Физико-химические основы стеатитовой электроизоляционной керамики. Физико-химические основы керамики. Сб. статей, Промстройиздат, М., 1956.
2. У. Д. Кингери. Введение в керамику, 196. Промстройиздат, М., 1964.
3. Г. И. Бердов. Стеатитовая керамика для металлокерамических ламп. Научно-технический сб. «Электроника», 4, 1959.
4. Д. Д. Чурбао. Новые неметаллические материалы для радиоаппаратуры. Госэнергоиздат, М., 1961.
5. Н. А. Торопов и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник 41-48, Изд. «Наука», М.-Л., 1965.
6. А. Палацкий. Техническая керамика, 24—28. Госэнергоиздат, М.-Л., 1959.
7. П. Г. Усов, В. И. Верещагин. К полиморфизму метасиликата магния в стеатитовых изделиях при низких температурах. Изв. ТПИ, № 196. Томск, 1968.
8. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. Изд. «Высшая школа», М., 1966.