

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦИРКОНА С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ КОНДЕНСАТОРНОЙ КЕРАМИКИ**

П. Г. УСОВ, Э. П. СОЛОМАТИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Применение циркона открыло новое направление в области изыскания новых материалов для электротехники. Цирконовая керамика с малым значением диэлектрической проницаемости, с $\text{tg}\delta = 0,008—0,01$ при радиочастотах перспективна, предназначена в основном для изготовления различных установочных электроизоляционных деталей и находит применение в конденсаторном производстве для конденсаторов малой емкости.

Цирконийсодержащие соединения обладают рядом специфических свойств, чем привлекают внимание многих исследователей [1-6]. Однако представляют интерес и дальнейшие исследования с целью получения более широких сведений о свойствах этих соединений, чтобы наметить расширение областей их применения.

В статье приводятся результаты исследования о возможности использования цирконатов и цирконосиликатов кальция в производстве конденсаторной керамики.

Для синтеза соединений выбран промышленный способ вскрытия цирконового концентрата путем спекания его с мелом. В работе использован циркон из песков Туганского месторождения, оптимальные условия вскрытия которого рекомендованы базовой лабораторией минерального сырья при Томском политехническом институте [7]. Для выявления механизма взаимодействия циркона с окисью кальция и установления фазового состава продуктов реакции при стехиометрических соотношениях в смеси ZrSiO_4 ; $\text{CaO} = 1:1, 1:2, 1:3$ применялся термодинамический, кинетический, рентгеновский методы анализа.

Термодинамический анализ реакций в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{ZrSiO}_4$ показал, что взаимодействие между цирконом и окисью кальция теоретически возможно с 560°K , когда термодинамически вероятно образование двуокиси циркония. Для оценки термодинамической последовательности образования и устойчивости соединения при высоких температурах в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{ZrSiO}_4$ рассмотрена зависимость ΔZ^0 реакций от состава исходных смесей. Результаты расчетов $\Delta Z^0 = f(T)$ по составам позволили составить ряды термодинамической последовательности образования и устойчивости соединений в данной системе (табл. 1, 2).

Последовательность протекания реакций и фазовый состав продуктов взаимодействия циркона с карбонатом кальция в зависимости от соотношения компонентов в смеси установлены высокотемпературным рентгеновским анализом. Рентгенограммы снимались на дифрактометре

Таблица 1

Термодинамическая последовательность образования соединений в системе
CaCO₃—CaO—ZrSiO₄

Соотношение компонентов в смеси ZrSiO ₄ :CaO	Термодинамический ряд последовательности образования соединений
1 : 1	ZrO ₂ , CaZrO ₃ , Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂ , Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉
1 : 2	CaZrO ₃ , ZrO ₂ , Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉ , Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂
1 : 3	CaZrO ₃ , ZrO ₂ , Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉ , Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂

Таблица 2

Термодинамическая последовательность устойчивости соединений системы
CaCO₃—CaO—ZrSiO₄

Соотношение компонентов в смеси ZrSiO ₄ :CaO	Термодинамический ряд устойчивости, начиная с максимально устойчивого соединения в интервале 1100-1600°K
1 : 1	ZrO ₂ , Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂ , CaZrO ₃ , Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉
1 : 2	ZrO ₂ , CaZrO ₃ , Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉ , Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂
1 : 3	CaZrO ₃ , Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉ .

УРС-50И с высокотемпературной приставкой в интервале углов $2\theta = 24-34^\circ$, в котором в начальный момент фиксируются два дифракционных максимума, соответствующие исходным веществам. С повышением температуры появляются дополнительные дифракционные максимумы, положение которых меняется различно для смесей циркона с 1, 2, 3 молями окиси кальция.

В результате индирования рентгенограмм установлено, что конечными продуктами взаимодействия циркона с окисью кальция при молярном соотношении их являются двуокись циркония и метасиликат кальция, которые образуются последовательно через ряд промежуточных реакций. При спекании циркона с двумя и тремя молями окиси кальция конечными продуктами являются CaZrO₃ и Ca₃ZrSi₂O₉. Кинетика взаимодействия циркона с карбонатом кальция исследована также в зависимости от соотношения компонентов в смеси в температурном интервале 1000—1300°С через 100°. Ввиду трудности количественной идентификации всех продуктов реакции изучалась кинетика разложения циркона и связывания окиси кальция в целом независимо от того, за счет каких промежуточных реакций протекает взаимодействие. Скорость реакций и константы скоростей реакций рассчитывались по уравнениям:

$$l^{\frac{a}{a-x}} = B \cdot Z^n \text{ или}$$

$$\frac{dx}{dZ} = \frac{n(a-x)^2}{2,3 \cdot a \cdot Z} \quad \text{и}$$

$$K = \frac{dx}{dZ} \cdot Z, \text{ в которых:}$$

d — количество разложившегося циркона или связанной CaO к моменту начала выдержки, %;

x — количество разложившегося циркона или связанной CaO за определенный промежуток времени течения реакции, %.

Данные для проведения кинетической обработки получены в результате химического анализа образцов после соответствующей термической обработки.

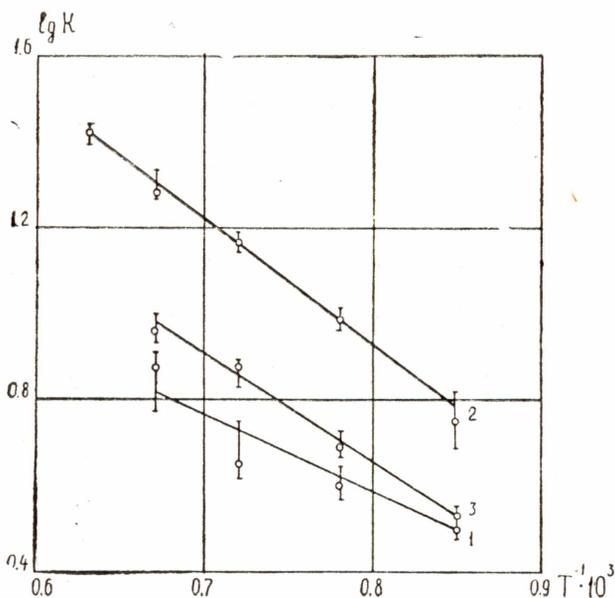
Прямолинейная зависимость логарифма константы скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры подтверждает правиль-

ность выбранного кинетического уравнения для описания экспериментальных данных (рис. 1). Полученные данные констант скорости реакции при нескольких значениях температур позволили рассчитать энергию активации по уравнению Аррениуса. Она составляет при соотношении $ZrSiO_4:CaO=1:1$ —10,5 ккал/моль, при $ZrSiO_4:CaO=1:2$ —5,6 ккал/моль, при $ZrSiO_4:CaO=1:3$ —7,2 ккал/моль.

Кривые рис. 2 иллюстрируют изменение — резкое уменьшение скорости реакции со временем. Это указывает на то, что с максимальной

Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры:

- 1 — $ZrSiO_4:CaO=1:1$;
- 2 — » = 1:2;
- 3 — » = 1:3



скоростью реакции протекают в первый момент, а затем в силу диффузионного характера течения их замедляется.

Диффузионный характер процесса разложения циркона окисью кальция подтверждается микроскопическими исследованиями, при проведении которых выявлена определенная последовательность его. Взаимодействие циркона с окисью кальция идет в твердой фазе послойно с поверхности каждого кристалла циркона, на гранях которого сначала образуются мелкие кристаллы новообразования, создающие реакционную каемку, впоследствии откалывающиеся от зерен циркона. Разрыхление, скалывание продукта реакции происходит вследствие того, что образующиеся соединения имеют больший молекулярный объем, чем циркон. Это объясняет также причину большой скорости протекания реакции в сравнительно невысокой области температур, которая заключается в том, что продукт реакции не образует плотного слоя вокруг зерен, постоянно скалываясь,

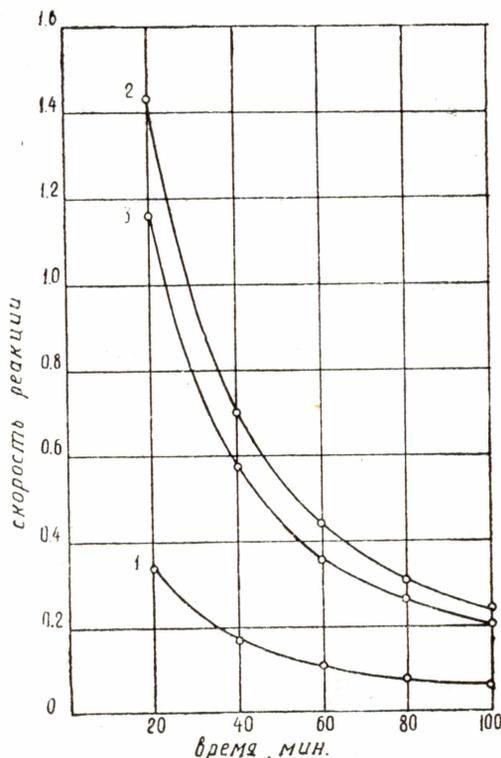


Рис. 2. Изменение скорости реакции со временем при температуре 1200°C:

- 1 — $ZrSiO_4:CaO=1:1$;
- 2 — » = 1:2;
- 3 — » = 1:3

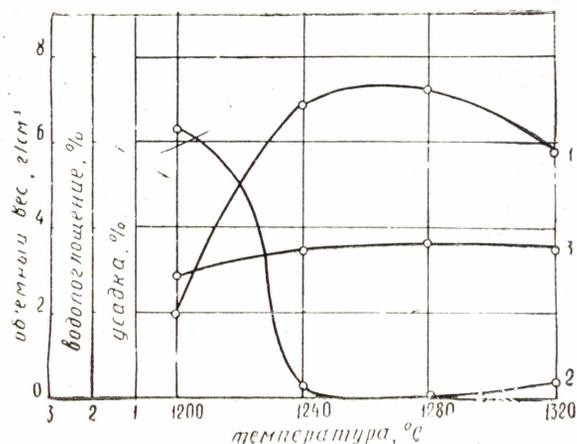


Рис. 3. Изменение свойств образцов в зависимости от температуры обжига:

- 1 — линейные размеры, %;
- 2 — водопоглощение, %;
- 3 — объемный вес, г/см³

он обнажает чистые поверхности кристалла циркона. В результате комплексного изучения установлено, что с наибольшей скоростью взаимодействие протекает при соотношении $ZrSiO_4 : CaO = 1 : 2$ с образованием в качестве конечных продуктов $CaZrO_3$ и $Ca_3ZrSi_2O_9$.

Эти факты положены в основу выбора кристаллической фазы опытной керамической массы. Ввиду несовместимости синтеза цирконатов с изготовлением изделий из них, обусловленной объемными изменениями, синтез кристаллической фазы предусматривается как отдельная стадия технологического процесса. Синтез кристаллической фазы, совмещенный с приготовлением керамической массы, проводился в силитовой печи при температуре $1320^\circ C$ с 2-часовой выдержкой. Синтезированный продукт с содержанием свободной окиси кальция не более 2% представляет собой рыхлую массу, поэтому помол не сопряжен с трудностями. Исследована возможность изготовления изделий прессованием и методом горячего литья под давлением. Для изучения технологических свойств массы образцы прессовали на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 750 кг/см^2 . Усадку при обжиге, объемный вес, водопоглощение, прочность при сжатии определяли на образцах — цилиндрах с диаметром и высотой 14 мм. Результаты исследования представлены на рис. 3. Предел прочности при сжатии $1800\text{—}2000 \text{ кг/см}^2$. В настоящее время продолжают исследования по изучению технических и электрических характеристик массы. Эта керамика должна быть перспективной ввиду простоты состава, несложности технологического процесса (невысокая температура обжига при достаточно широком интервале спекшегося состояния) и при наличии местного сырья — Туганского циркона и месторождения прессованного мела Рождественского и Куендатского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Воронков, Э. И. Медведовская. Труды ГИЭКИ, в. 2, 109, М., 1957.
2. Р. А. Кордюк, Н. В. Гулько. ДАН СССР, т. 142, в. 3, 639, М., 1962.
3. Р. А. Кордюк. Сб. научных трудов ВНИИО, 7 (LIV), 213, Киев, 1963.
4. К. Н. Репенко, И. А. Гетман, Н. В. Гулько. Сб. научных трудов ВНИИО, 6 (LIII), 134, Киев, 1962.
5. В. М. Цыпкина. Бюллетень научно-технической информации ВНИИО 3, 96, М., 1958.
6. А. Ш. Вакс, Е. А. Пепеляева. Сб. научных трудов Гиредмет, Технология, т. 1, 546, М., 1959.
7. А. К. Белоглазов, М. М. Нолле, В. М. Витюгин. Отчет по теме 508/59. Исследование вскрытия цирконового концентрата. Томск, 1959.