

НОВАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ТЕХНИКИ

П. Г. УСОВ, З. С. КОНОВАЛОВА, В. И. ВЕРЕЩАГИН
(Представлена научным семинаром неорганических кафедр)

Развитие радиотехники и электроники постоянно повышает спрос на керамические материалы со специальными свойствами. Отечественная и мировая практика имеет богатый опыт в использовании природного непластичного сырья — талька для производства высокочастотной керамики стеатитового и форстеритового состава ($MgSiO_3$ и Mg_2SiO_4).

Кроме метасиликата магния (стеатитовая керамика), для практических целей пригоден и диопсид. Диопсид легко синтезируется из различных продуктов, не имеет полиморфных модификаций, имеет коэффициент термического расширения, близко сочетающийся с коэффициентом термического расширения стеклофазы барий-алюмосиликатного состава. Применение диопсида в качестве кристаллической фазы в керамике имеет свои преимущества: исключено старение, керамика является термостойкой.

Нами в практической работе исследована система клиноэнстатит—диопсид. Синтезировались минералы ряда клиноэнстатит — диопсид со следующими мольными отношениями окислов кальция и магния:

1. 0 : 1 $MgSiO_3$ — клиноэнстатит,
2. 0,1 : 0,9 $Ca_{0,1}Mg_{0,9}SiO_3$,
3. 0,2 : 0,8 $Ca_{0,2}Mg_{0,8}SiO_3$,
4. 0,3 : 0,7 $Ca_{0,3}Mg_{0,7}SiO_3$,
5. 0,4 : 0,6 $Ca_{0,4}Mg_{0,6}SiO_3$,
6. 0,5 : 0,5 $Ca_{0,5}Mg_{0,5}SiO_3$ — диопсид,
7. 1 : 1 $CaMgSi_2O_6$.

В качестве исходных материалов для синтеза данных составов использовались как чистые химические реактивы SiO_2 , $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$, $CaCO_3$, так и природные продукты: тальк, тремолит. Компонентные составы для синтеза минералов приведены в табл. 1, 2.

Для синтеза клиноэнстатита (1) и следующего за ним минерала (2) использовался флотированный тальк Алгуйского месторождения следующего химического состава:

SiO_2 — 64,16%; MgO — 30,23%; CaO — 0,22%;
 Al_2O_3 — 0,35%; Fe_2O_3 — 0,04%; ппп — 4,68%.

Таблица I

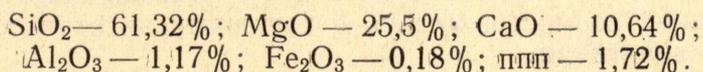
Компонентный состав смесей для синтеза минералов из химических реактивов

Минералы	SiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	CaCO ₃	MgO	SiO ₂	CaO	MgCO ₃
1 MgSiO ₃	60	—	40,0	41,6	—	58,4	60	—	40	41,6	—	58,4
2 Ca _{0,1} Mg _{0,9} SiO ₃	59,1	5,5	35,4	41,3	6,7	52,0	56,53	9,47	34,0	42,54	3,96	53,5
3 Ca _{0,2} Mg _{0,8} SiO ₃	58,2	10,8	31,0	41,75	13,65	45,6	53,5	17,7	28,8	43,5	8,0	48,5
4 Ca _{0,3} Mg _{0,7} SiO ₃	57,1	16,1	26,8	40,2	20,3	39,8	51,0	28,5	23,5	44,18	12,32	43,5
5 Ca _{0,4} Mg _{0,6} SiO ₃	56,49	21,1	22,45	40,1	26,5	33,4	48,3	32,3	19,4	45,2	16,8	38,0
6 Ca _{0,5} Mg _{0,5} SiO ₃	55,6	25,8	18,6	39,4	33,0	27,6	46,15	38,5	15,35	46,15	21,5	32,35

Компонентный состав шихт для минералов клиноэнстатит — диопсид
на основе природных минералов

Минералы	Тальк	Тремолит	CaCO ₃	$\frac{4MgCO_3 \times}{\times Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O}$	Кремнезем
1 MgSiO ₃	—	—	—	—	—
2 Ca _{0,1} Mg _{0,9} SiO ₃	76,5	—	7,8	15,7	—
3 Ca _{0,2} Mg _{0,8} SiO ₃	—	81,9	1,4	16,7	—
4 Ca _{0,3} Mg _{0,7} SiO ₃	—	81,8	9,68	8,52	—
5 Ca _{0,4} Mg _{0,6} SiO ₃	—	82,07	17,93	—	—
6 Ca _{0,5} Mg _{0,5} SiO ₃	—	63,8	26,6	—	9,6
7 2 · Ca _{0,5} Mg _{0,5} SiO ₃	48,7	—	37,5	—	13,8

Для синтеза диопсида (6) и остальных минералов основным компонентом шихты использовали тремолит также Алгуйского месторождения следующего химического состава:



Кроме того, получен диопсид (7) и на основе талька Алгуйского месторождения.

Синтез минералов проводился как в твердой фазе, так и путем расплавления фриттованной шихты с последующей медленной кристаллизацией расплава. Обжиг сбрикетированной после помола шихты (сито № 0060) проводился в электропечи с силитовыми нагревателями при конечных температурах от 1300 до 1400°С. Предварительно обожженные брикеты плавилась в корундовых тиглях в криптоловой печи при конечных температурах 1420—1600°С. Охлаждение расплава протекало по мере охлаждения печи в течение суток.

Многочисленные проведенные опыты показывают, что из всех минералов (при различных условиях) легче синтезируется диопсид. Синтез минералов на основе чистых реактивов протекает трудно, с побочными продуктами, не дает однозначных результатов, требует большой тщательности проведения исследований в отношении дозировки шихты, измельчения, перемешивания и режима обжига. Следует также отметить, что на основе природных материалов — талька и тремолита синтез минералов осуществляется легче как в твердой фазе, так и кристаллизацией расплава. Фазовый состав минералов определяли рентгеновским и петрографическим анализами. Анализ рентгенограмм показал, что для минералов 2—4 составов фиксируются еще побочные продукты ($d = 4,05—4,08 \text{ \AA}$ — кристобалит), а максимумы сильно размыты ввиду несовершенной внутренней структуры новообразований.

Кристаллизацией расплава удается получить минералы с совершенными кристаллами. Рентгенограммы синтезированного нами диопсида (из различных продуктов) констатируют полную аналогию со справочными данными.

Поскольку КТР определяет термическую стойкость керамических изделий и существенно изменяется с температурой, поэтому нами и были определены значения коэффициентов термического расширения минералов ряда клиноэнстатит—диопсид (табл. 3) в температурном интервале 20—900°С. Измерения по определению КТР проводились на кварцевом вертикальном dilatометре. Из полученных значений КТР наиболее близким значением к КТР стеклофазы барий алюмосиликатного состава обладает минерал (6) диопсид.

Таблица значений КТР для минералов клиноэнстатит — диопсид на основе природных минералов

Состав минерала	$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$ в интервале	
	50—500°	40—800°
1 MgSiO_3	105	125
2 $\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{SiO}_3$	81	89
3 $\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{SiO}_3$	72	76
4 $\text{Ca}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_3$	62	68
5 $\text{Ca}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{SiO}_3$	58	60
6 $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_3$	60	76
7 $2 \cdot \text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_3$	61	76

Итак, учитывая, что синтез этого минерала легко осуществляется по сравнению с остальными минералами, согласованность КТР его со стеклофазой, а также отсутствие полиморфных превращений, диопсид может быть рекомендован как кристаллическая фаза керамики. Применение диопсида позволяет получить новую высокочастотную керамику с повышенной термостойкостью, с хорошими электрическими и механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962.
2. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госиздат, 1957.