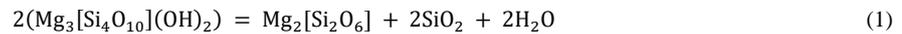


СТЕАТИТОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ФТОРИДНОЙ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ТАЛЬКА С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ
Меженин А.В.

Научный руководитель профессор В. И. Верещагин
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Техническая керамика в промышленности производится из технического сырья, главным образом, химических реактивов, что обуславливает относительно высокую стоимость изделий и сопряжено с рядом трудностей, связанных с синтезом и спеканием целевых фаз. Существует целый ряд керамических материалов, которые могут быть произведены из недефицитного и доступного природного сырья, проходящего минимальное количество стадий предварительной обработки. Примером такого материала является хорошо освоенная в отечественной промышленности стеатитовая керамика на основе метасиликата магния $Mg_2[Si_2O_6]$, отличающаяся высокими электрофизическими свойствами при сравнительно низких температурах обжига [1].

Основным сырьевым материалом для производства стеатитовой керамики в отечественной радиоэлектронной промышленности являются маложелезистые скрытокристаллические разновидности природного талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ Онотского, Алгуйского и Киргитейского месторождений. При обжиге тальк подвергается термической диссоциации по реакции (1), что сопровождается его структурной перестройкой в метасиликат магния $Mg_2[Si_2O_6]$, который кристаллизуется в виде фазы протоэнстатита или клиноэнстатита, и образованием кремнезёма SiO_2 , который входит в состав стеклофазы или кристаллизуется в виде фазы кристобалита. Спекание керамики по жидкофазному механизму при температурах 1200 – 1350 °С обеспечивается за счёт введения добавок глины и оксидов-модификаторов, образующих легкоплавкие эвтектики в силикатных системах. Получаемые таким образом материалы с фарфороподобной структурой содержат большое количество стеклофазы, ухудшающей диэлектрические и прочностные свойства керамики.



Ужесточение требований, предъявляемых к современным диэлектрическим материалам в составе современных радио- и электротехнических приборов, обуславливает необходимость разработки эффективных приёмов управления структурой и свойствами получаемых материалов [2]. Перспективным технологическим решением является использование в технологии стеатитовой керамики химически активированного природного сырья, такого как продукт фторидной обработки талька гидрофторидом аммония (ГДФА) NH_4HF_2 , расплав которого при температурах 125 – 180 °С интенсивно взаимодействует с кремнезёмом и силикатными минералами по реакции (2) с образованием различных летучих комплексов фторосиликатов аммония $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_3SiF_7$, сублимирующихся при нагревании выше 400 °С. Данный процесс позволяет регулировать соотношение MgO/SiO_2 в сторону обескремнивания исходных минералов, а также приводит к дефектообразованию на поверхности их зёрен и, как следствие, повышению активности в процессах синтеза и спекания [3].



На основе продукта фторидной обработки талька с добавками традиционных для технологии стеатитовой керамики спекающих оксидов-модификаторов (таких как ZnO и BaO) могут быть получены стеатитовые материалы на основе стабилизированного протоэнстатита с высокими электрофизическими и эксплуатационными свойствами, пригодные для применения в качестве высокочастотных и сверхвысокочастотных диэлектриков [3]. Малоисследованным при этом остается применение в качестве добавок к продукту фторидной обработки талька оксидов-модификаторов TiO_2 и ZrO_2 , которые не встраиваются в структуру метасиликата магния, однако теоретически способны регулировать микроструктуру и влиять на свойства получаемой керамики.

Цель работы. Получение керамических материалов на основе продукта фторидной обработки природного талька с добавками оксидов титана и циркония и исследование процессов фазообразования, протекающих при обжиге данных материалов.

Методика проведения работы. В качестве исходных материалов для проведения исследования использовались онотский тальк сорта экстра и гидрофторид аммония NH_4HF_2 квалификации ЧДА. В качестве модифицирующих добавок применялись диоксид титана TiO_2 квалификации ЧДА и стабилизированный кубический диоксид циркония ZrO_2-8Y (8 % мол. Y_2O_3).

Фторидная обработка талька с целью получения химически активированного прекурсора проводилась на основании методики, приведённой в [3]. Необработанный тальк измельчался в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до удельной поверхности порядка 6,0 м²/г и смешивался с гидрофторидом аммония в стехиометрическом для реакции (2) соотношении (68,9 % мас. талька, 31,1 % мас. гидрофторида аммония) в размольном барабане в течение 30 минут для гомогенизации смеси. Далее смесь помещалась в муфельную печь с воздушной тягой, где подвергалась термообработке при 180 °С в течение 1 часа для осуществления химической реакции гидрофторида аммония с тальком и сублимационной очистке при 400 °С в течение 4 часов для полного удаления непрореагировавшего гидрофторида аммония NH_4HF_2 , образовавшегося гексафторосиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ и других летучих продуктов реакции.

Смеси на основе необработанного талька и прекурсора готовились путём их смешения с добавками оксидов-модификаторов в планетарной мельнице при частоте 500 об/мин в течение 5 минут. Образцы-диски диаметром 30 мм, сформованные из исследуемых составов полусухим прессованием на временной связке 5 % водного раствора поливинилового спирта при давлении 45–50 МПа, обжигались в печи с карбидокремниевыми нагревателями при температурах 1300–1425 °С и выдержке 2 часа и после остывания исследовались гидростатическим методом на аналитических весах ME235S (Sartorius, Германия) для определения водопоглощения, открытой пористости

СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

и кажущейся плотности. Качественный рентгенофазовый анализ порошков измельченных материалов выполнялся с использованием дифрактометра ДРОН-3М («Буревестник», Россия), расшифровка проводилась на основании базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 2004 года.

Результаты. Результаты гидростатических испытаний образцов на основе талька и прекурсора, обожженных при температуре наибольшей степени спекания, не вызывающей пережога, то есть роста водопоглощения и снижения кажущейся плотности при повышении температуры обжига на 25 °С, представлены в таблице 1. Необработанный тальк спекается при температуре порядка 1425 °С с образованием фаз протоэнстатита и кристобалита. Все составы на его основе являются низкотехнологичными вследствие неудовлетворительных формовочных свойств, связанных с текстурированием и гидрофобностью талька: образцы плохо смешиваются со связкой, склонны к перепрессовке и имеют после прессования отчетливо выраженную шагреновую поверхность. Полученный на основе талька химически активированный прекурсор менее склонен к текстурированию и гидрофобности, обеспечивает при обжиге образование монофазного протоэнстатита без побочной фазы кристобалита вследствие обескремнивания талька при фторидной обработке.

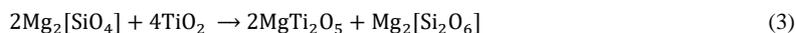
Таблица 1

Характеристики образцов, обожженных при температурах наибольшей степени спекания

Состав/добавка, % мас.	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Стабилизируемая фаза Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	
Тальк	–	1425	0,5	2,76	Протоэнстатит
	1 % TiO ₂	1350	0,2	2,71	Протоэнстатит
	3 % TiO ₂	1350	1,4	2,74	Клиноэнстатит, протоэнстатит
	5 % TiO ₂	1350	1,5	2,73	Клиноэнстатит
	1 % ZrO ₂	1375	0,3	2,78	Протоэнстатит, клиноэнстатит
	3 % ZrO ₂	1400	0,1	2,83	Протоэнстатит
Прекурсор	–	1425	0,9	2,85	Протоэнстатит
	1 % TiO ₂	1400	5,5	2,57	Клиноэнстатит
	3 % TiO ₂	1400	2,6	2,70	
	5 % TiO ₂	1350	1,9	2,81	
	1 % ZrO ₂	1425	1,5	2,79	Клиноэнстатит
	3 % ZrO ₂	1400	1,8	2,85	

В составах на основе необработанного талька небольшие количества добавок диоксида титана TiO₂ (до 2 % мас.) и диоксида циркония ZrO₂ (до 1 % мас.) действуют как минерализующие добавки, снижающие температуру спекания керамики с более чем 1425 до 1350 и 1375 °С соответственно. Фазовый состав данных материалов представлен протоэнстатитом (с примесью клиноэнстатита), кристобалитом (с примесью кварца) и цирконом Zr[SiO₄] (для материалов с добавкой ZrO₂). Увеличение содержания ZrO₂ до 2 – 3 % мас. практически не изменяет температуру спекания исходного состава, однако снижает водопоглощение спеченных материалов. Увеличение содержания TiO₂ до 3 % мас. и более, напротив, приводит к резкому ухудшению спекаемости образцов и сопровождается образованием клиноэнстатита и побочной фазы дититаната магния MgTi₂O₅.

Исследованные составы на основе прекурсора с добавками не спекаются до водопоглощения менее 1 % при температуре, не вызывающей пережога; наибольшую активность при спекании показывают добавки 5 % мас. TiO₂ и 2 – 3 % мас. ZrO₂. Данные составы сложены преимущественно фазами клиноэнстатита и форстерита Mg₂[SiO₄]. В образцах с добавкой ZrO₂ присутствует побочная фаза циркона. При введении 5 % мас. TiO₂ на дифрактограммах наблюдается исчезновение рефлексов форстерита и появление дититаната магния, который, вероятно, образуется по реакции (3), характерной для чисто форстеритовых материалов с добавкой TiO₂ [2].



Для всех исследованных составов преимущественным является твердофазный механизм спекания в связи с высокой температурой плавления эвтектических смесей в соответствующих системах MgO–SiO₂ (1540 °С), MgO–TiO₂–SiO₂ (1390 °С) и MgO–ZrO₂–SiO₂ (1500 °С). Ухудшение спекаемости исследуемых материалов как на основе необработанного талька, так и на основе прекурсора по сравнению с составами без добавок, по всей видимости, связано с образованием побочных фаз дититаната магния и циркона и полным полиморфным переходом протоэнстатита в клиноэнстатит при охлаждении образцов, что сопровождается объемными изменениями, усилением напряжений и появлением дефектов микроструктуры в керамике. Наблюдаемые отличия процессов фазообразования в составах на основе прекурсора по сравнению с необработанным тальком (стабилизация фазы клиноэнстатита при любом количестве добавок, улучшение спекаемости при повышении их содержания, образование фазы форстерита), вероятно, обусловлены повышением степени дефектности структуры и изменением химического состава талька при его фторидной обработке.

Литература

1. Аветиков В. Г., Зинько Э. И. / Магнезиальная электротехническая керамика. – Энергия, 1973.
2. Microwave Material and Applications. Vol. 1 / eds. M.T. Sebastian, H. Jantunen, R. Ubic. – Chicester, UK; Hoboken, NJ: Chicester, UK; Hoboken, 2017. – 982 p.
3. Sharafiev S. M., Vereshchagin V. I., Mezhenin A. V. Fluorinated Talc Based Ceramic Materials // Glass and Ceramics. – 2022. – Т. 79. – №. 1-2. – С. 57-61.