

- виях высоких давлений // Теплофизика высоких температур. — 1998. — Т. 36. — № 1. — С. 74–78.
11. Дульнев Г.И., Пилипенко И.В. Об измерении нестационарных тепловых потоков с помощью теплометров // Инженерно-физический журнал. — 1975. — Т. 29. — № 5. — С. 814–820.
 12. Плаченов Т.Г. Ртутная порометрическая установка П-3М. — Л., 1961. — 46 с.
 13. Касьянов Г.С. Анализ газопроницаемости пиролизованых армированных стеклопластиков // В сб.: Особенности процессов тепло- и массообмена. — Минск, ИТМО, 1979. — С. 198–202.
 14. Мэтью Р.Д. Механическое растрескивание коксующихся разрушающихся материалов в высокотемпературном потоке // Ракетная техника и космонавтика. — 1963. — Т. 2. — № 9. — С. 133–141.
 15. Макэллистер В., Уолкер Д., Рой Р. Разработка и развитие разрушающихся материалов для сопел ракетных двигателей. Часть I. Разработка аблирующих материалов и исследование их работы // Вопросы ракетной техники. — 1964. — № 2. — С. 49–63.
 16. Лошкарев В.А., Тиванов Г.Г. Исследование некоторых физико-химических процессов в обугленных слоях аблирующих тел теплозащитных покрытий // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11. — № 6. — С. 46–50.
 17. Шваб В.А., Лошкарев В.А. Некоторые вопросы исследования абляционного разрушения теплозащитных покрытий на основе высокополимеров // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9. — № 6. — С. 800–806.
 18. Назаров Г.И., Сушкин В.В. Теплостойкие пластмассы. Справочник. — М., 1980. — 208 с.

УДК 666.7:66.043.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОГРЕССИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Г.И. Бердов*, В.А. Лиенко**

* Новосибирский архитектурно-строительный университет

** Новосибирский электровакуумный завод

Проведен термодинамический анализ химических реакций в системе $Mg-Al_2O_3-SiO_2$. Показано предположительное образование кордиерита. Установлено интенсифицирующее действие высокочастотного электрического поля (40,68 МГц) на протекание твердофазных реакций. Показано, что введение добавок в пористые керамические материалы с последующим спеканием приводит к значительному улучшению их свойств: повышению прочности, электрического сопротивления, снижению диэлектрических потерь и т.д.

Керамика относится к числу материалов, применение которых постоянно возрастает, а совершенствование свойств происходит непрерывно. Это осуществляется на основе использования физико-химических закономерностей. Рассмотрим некоторые из них, а также пути совершенствования технологии и улучшения свойств керамических материалов.

1. Термодинамический анализ химических реакций, происходящих при получении керамических материалов

Анализ проведен на примере материалов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Эта система представляет большой интерес с точки зрения получения технической керамики. В этой системе имеется 4 двойных химических соединения: муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, протоэнстатит $MgO \cdot SiO_2$, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$, шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ и 2 тройных соединения: кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и сапфирин $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Все они, за исключением мало исследованного сапфирина, представляют интерес в качестве кристаллических фаз керамических ма-

териалов. Сырьем для производства таких материалов являются природные компоненты: глина, каолин, тальк и т.д., а также чистые оксиды.

Процессы фазообразования при получении таких материалов экспериментально изучены достаточно подробно. Однако, к сожалению, термодинамический анализ протекающих реакций явно недостаточен, а опубликованные данные подчас противоречивы.

Нами проведен расчет изменения энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) при протекании химических реакций в рассматриваемой системе для интервала температур 298...1600 К [1].

Наибольшее отрицательное значение изменения энергии Гиббса при температуре 298 К соответствует образованию из оксидов форстерита (-63,1 кДж/моль), кордиерита (-52,7 кДж/моль), затем реакция образования протоэнстатита (-36,15 кДж/моль), кордиерита из шпинели и кремнезема (-29,44 кДж/моль) и реакция образования шпинели из оксидов (-21,76 кДж/моль). При высоких температурах этот порядок сохраняется, за ис-

ключением того, что значительно увеличивается отрицательное значение ΔG реакции образования кордиерита из оксидов, достигая при 1600 К величины -99 кДж/моль. Последнее происходит потому, что изменение энтропии при синтезе кордиерита положительно и составляет при образовании его из оксидов 38,74 Дж/К, а при образовании из шпинели и кремнезема 36,74 Дж/К. Таким образом, все рассмотренные выше реакции термодинамически возможны в интервале температур 298...1600 К. Все эти реакции экзотермичны. Термодинамический анализ показывает преимущественное образование форстерита при взаимодействии MgO и SiO_2 и кордиерита при реакции между MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . Однако вследствие сложного состава кордиерита (в него входят 9 формульных единиц оксидов) реакция в смеси оксидов будет происходить с образованием в качестве первичной фазы шпинели и последующим взаимодействием ее с SiO_2 с образованием кордиерита. Это подтверждается опубликованными результатами исследований такой реакции.

Особо следует рассмотреть реакцию образования муллита из оксидов. В отличие от рассмотренных выше реакций, она эндотермична ($\Delta H = 19,04$ кДж), характеризуется значительным увеличением энтропии ($\Delta S = 33,26$ кДж) и значением $\Delta G = 19,04$ кДж при 298 К. Изменение энергии Гиббса сохраняется положительным в широком интервале температур, по крайней мере до 1000...1200 К. Таким образом, прямое образование муллита, являющегося основной кристаллической фазой распространенных керамических материалов, при этих температурах невозможно.

2. Интенсификация химических реакций действием электрического поля высокой частоты

Как показывает термодинамический анализ, твердофазные реакции образования основных кристаллических фаз керамических материалов (силикатов, алюминатов, титанатов, цирконатов и т.д.) из оксидов могут протекать уже при комнатной температуре ($\Delta G < 0$). Эти реакции экзотермичны, их тепловой эффект весьма велик и мало зависит от температуры. В случае инициирования этих реакций при низких температурах они сопровождаются большим выделением теплоты, что способствует их дальнейшему развитию.

В соответствии с уравнением Аррениуса: $k = e^{-E/RT}$, увеличение константы скорости реакции k может быть достигнуто либо путем повышения температуры T , либо за счет снижения энергии активации E . Последнее реализуется в каталитических реакциях.

Константа скорости реакции, как и химическое сродство, является скалярной величиной. В соответствии с принципом симметрии Кюри [2], макроскопическое явление в какой-либо системе не имеет элементов симметрии больше, чем вызвавшая его причина, то есть связь возможна только между явлениями, имеющими одинаковую тензорную раз-

мерность. Это следует учитывать при анализе методов интенсификации химических реакций. Так, трудно ожидать непосредственного увеличения скорости реакций вследствие действия таких векторных величин, как напряженность электрического, магнитного поля, векторный тепловой поток и т.д. Однако пристального внимания заслуживает действие высокочастотных электрических полей. Изменение химического потенциала вещества вследствие его поляризации в электрическом поле невелико, например, для титаната свинца составляет около $7 \cdot 10^{-5}$ Дж/моль. Высокочастотное поле вследствие механизма диэлектрических потерь вызывает активацию прежде всего наиболее дефектных участков структуры вещества. В то же время именно эти участки твердого тела являются наиболее реакционноспособными. Таким образом, высокочастотное электрическое поле воздействует на кинетику твердофазной реакции.

Автором с сотрудниками экспериментально исследовано действие высокочастотного (ВЧ) электрического поля с частотой 40,68 МГц и максимальной выходной мощностью 70 Вт на синтез титаната свинца, цирконата свинца, пьезоэлектрического твердого раствора титанат-цирконат свинца, сверхпроводящих фаз, клинкерных минералов; на термическое разложение твердых тел [3, 4]. Полученные результаты показывают, что ВЧ-поле оказывает существенное влияние на кинетику твердофазных реакций. Так, при взаимодействии оксидов свинца и титана одинаковая степень синтеза достигается при термическом нагреве в течение 1 ч при температуре 600 °С и при действии ВЧ-поля в течение 20 мин на смесь, нагретую до 300 °С. Расчетное значение энергии активации реакции составляет: при термическом нагреве 197 кДж/моль, при действии ВЧ-поля – 57 кДж/моль. Таким образом, при действии ВЧ-поля механизм твердофазной реакции оказывается измененным. При этом свойства пьезокерамики, изготовленной из материала, синтезированного в ВЧ-поле при температуре 650 °С и действии его в течение 15 мин, и полученной из материала, синтезированного при температуре 1080 °С в течение 12 ч, практически не отличаются.

3. Регулирование свойств керамических материалов введением компонентов из растворов солей

Керамические материалы зачастую содержат добавки, вводимые в весьма малых количествах – доли % мас., при этом сложной задачей является равномерное распределение таких добавок. В связи с этим представляется перспективным введение компонентов из водных растворов солей.

Из числа процессов, происходящих при взаимодействии пористых керамических изделий с водными растворами солей, наиболее важными представляются адсорбция соединений из раствора на поверхности твердого тела и ионный обмен между твердым телом и раствором. В зависимости от температуры обработки вклад этих процессов в изменение

свойств керамики различен. Роль ионного обмена четко проявляется при использовании кипящих растворов солей, особенно в случае материалов, predisposed к ионному обмену. К их числу можно отнести материалы, содержащие в качестве кристаллической фазы ортосиликаты магния или кальция.

Исследования, проведенные автором с сотрудниками [5], показали, что применение данного метода позволяет существенно улучшить важнейшие свойства керамики. Так, в случае форстеритовой керамики получено увеличение прочности при изгибе со 170 до 260...280 МПа за счет обработки пористых изделий в кипящих растворах: алюмоаммонийных квасцов, 10 % мас. или хлорного хрома, 5 % мас. Повышение прочности является следствием формирования в поверхностном слое изделий после обжи-

га новых кристаллических фаз, имеющих меньший коэффициент термического расширения, чем у форстерита, и возникновения вследствие этого напряжений сжатия на поверхности.

В результате обработки в растворах солей с последующим спеканием может быть на два порядка повышено электрическое сопротивление алюмооксидной и форстеритовой керамики, снижены в несколько раз диэлектрические потери, повышена структурная стабильность и механическая прочность стеатитовой керамики и т.д.

Метод обработки в растворах солей является весьма эффективным в исследовательской практике для выбора соединений, позволяющих определять возможности регулирования свойств керамических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердов Г.И., Лиенко В.А., Бердникова М.С. Термодинамический анализ химических реакций образования минералов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Труды Новосибирского гос. архитектур.-строит. ун-та. — 2001. — Т. 4. — № 4 (15). — С. 46–50.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. — М.: Высшая школа, 1978. — 391 с.
3. Бердов Г.И., Волкова Л. М., Волченкова Н.А., Линник С.И., Полев С.А. Влияние высокочастотного электрического поля на термическое разложение твердых веществ // Известия Сибирского отд. АН СССР. Серия химических наук. — 1985. — № 11, вып. 4. — С. 75–78.
4. Бердов Г.И., Полев С.А., Шустова З.С. Интенсификация синтеза титаната и цирконата свинца действием высокочастотного электрического поля // Известия Сибирского отд. АН СССР. Серия химических наук. — 1985. — № 11, вып. 4. — С. 79–82.
5. Бердов Г.И., Гиндулина В.З. Повышение механической прочности керамики обработкой в растворе соли // Стекло и керамика. — 1967. — № 10. — С. 34–36.