

М.М. Гивлюд, Н.І. Топилко, Ю.В. Гуцуляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів
ЛДУ БЖД

ВПЛИВ МІНЕРАЛІЗАТОРІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД СПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНОГО ОКСИДАМИ Al_2O_3 І ZrO_2 СИЛІЦІЙОРГАНІЧНОГО ЛАКУ

© Гивлюд М.М., Топилко Н.І., Гуцуляк Ю.В., 2007

Запропоновано використання мінералізаторів як речовин, що позитивно впливають на спікання і фазовий склад спеченої композиційної кераміки.

The using of mineralizations is proposed. Mineralizations are the substances which positively influence on melting and compound of ceramics materials.

Постановка проблеми. Спікання керамічних матеріалів становить значний науковий і практичний інтерес. Цим процесам надається першочергове значення під час виробництва різноманітних типів і видів кераміки і вогнетривів для хімічної, будівельної і металургійної промисловості, а також для деяких нових галузей техніки. Відмінною особливістю спікання високотемпературної оксидної кераміки є те, що процеси відбуваються в твердій фазі. Твердофазове спікання відбувається дуже повільно і переважно не в повному обсязі. Такі матеріали здебільшого містять значну кількість пор, тріщин, розривів.

Вказана проблема підтверджує актуальність наукових досліджень, спрямованих на розробку спеціальних додатків оксидного і силікатного складу, кристалічної і аморфної структури, які є інтенсифікаторами спікання і позитивно впливають на структуру і фазовий склад оксидної кераміки.

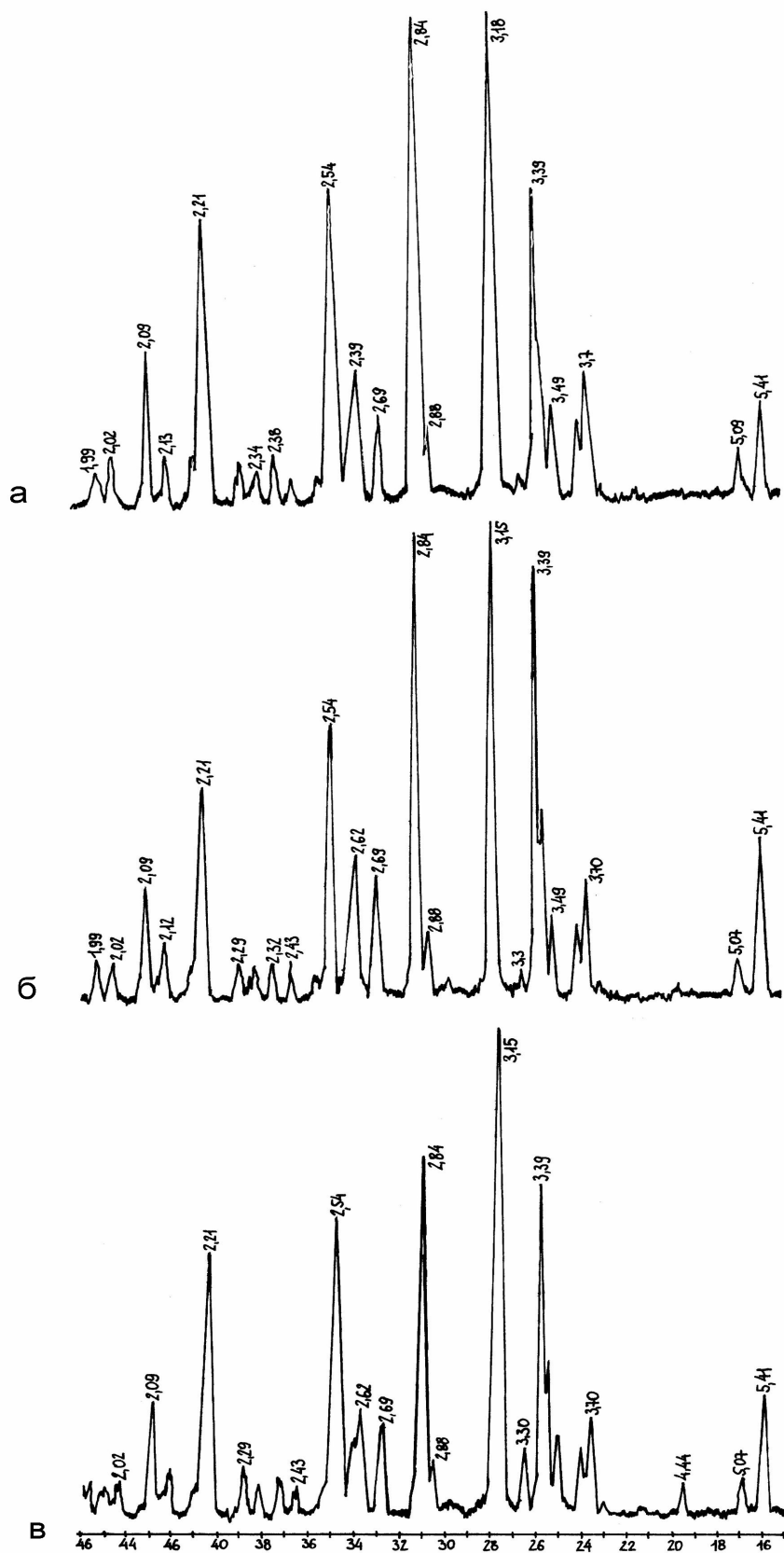
Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для інтенсифікації спікання і запобіганню утворення пор і тріщин у структурі матеріалу, а також для бажаного регулювання фазового складу доцільно вводити в систему мінералізатори в кількості 1–3 мас. %.

Найефективнішими мінералізаторами є оксиди, ступінь дії яких зростає в міру зменшення радіуса катіона. Доведено, що для прискорення процесів спікання під час нагрівання в систему на основі силіційорганічного лаку, наповненого оксидами Al_2O_3 і ZrO_2 , можна вводити оксидні мінералізатори (до 3 мас. % TiO_2 і MgO), або спеціально синтезовані легкоплавкі стекла (до 10 мас. %), які одночасно з інтенсифікацією утворення мулітової і цирконової фаз збільшують щільність матеріалу. Введення до складу кераміки оксидів FeO , V_2O_5 , TiO_2 (до 2 мас. %) зменшує значення ТКЛР на 20 – 30%. [1, 2]

До виробів з Al_2O_3 додають волластоніт (1 мас. %), який має низьку температуру плавлення і призводить до ущільнення матеріалу при температурах спікання 1300–1450⁰С. У цьому випадку волластоніт є флюсом і прискорює утворення склофазы, що призводить до зниження температури ущільнення [3].

Мета роботи полягає у дослідженні можливості використання мінералізаторів у наповнених оксидами алюмінію і цирконію силіційорганічних лаках для інтенсифікації спікання та покращання фазового складу.

Методи досліджень і матеріали. Для досліджень використовували оксидні наповнювачі (оксиди цирконію, алюмінію) та поліметилфенілсилоксановий лак, як мінералізатори – оксиди MnO і CrO_3 . Фазовий склад отриманих матеріалів вивчали методом рентгенофазового аналізу.



Дифрактограма наповненого оксидами Al_2O_3 і ZrO_2 поліметилфенілсилоксану при температурі $1550^{\circ}C$ а – вихідного; б – з додатком MnO ; в – з додатком CrO_3

Результати досліджень. Вихідні композиції готували сумісним механо-хімічним обробленням оксидних компонентів у середовищі поліметилфенілсилоксану в кульових млинах. Термін оброблення визначався ступенем прививання полімеру до наповнювача, який знаходиться в межах 5–8,5 мас.%. Оксиди MnO і CrO₃ розтирالیся в агатовій ступці до розміру не більше 10 мкм і додавали в вихідну композицію в кількості 2 мас.% для MnO і 3 мас.% для CrO₃. Отримані композиції заливали в форми і після затвердіння при кімнатній температурі протягом 48 год випалювали при температурі 1550⁰C. Швидкість нагрівання 3,6⁰C в хв.

Дослідження методом рентгенофазового аналізу показали, що дифрактограма при температурі 1550⁰C поліметилфенілсилоксанового лаку, наповненого оксидами Al₂O₃ і ZrO₂ (рисунок а), подана рефлексами (d/n= 5,09; 3,7; 3,18; 2,84; 2,6), які відповідають моноклинному ZrO₂, (d/n=5,4; 3,39; 2,69; 2,54; 2,21), що відповідають муліту. Також фіксується незначна кількість α-Al₂O₃, якому відповідають рефлекси (d/n=3,49; 2,38; 2,09; 2,02). Отже, основною фазою є моноклинний ZrO₂ та муліт, також утворюється незначна кількість непрореагованого Al₂O₃, в формі корунду. Циркон у системі, як очікувалось, не утворюється. Кристобаліт та інші модифікації кремнезему відсутні. Поверхня такого матеріалу покрита тріщинами.

Під час введення в вихідну систему оксиду MnO в кількості 2 мас.% спостерігається (рисунок б) значно більший вихід муліту (d/n=5,41; 3,39; 2,69; 2,54; 2,21), але найінтенсивніші піки належать моноклинному ZrO₂ (d/n= 5,09; 3,7; 3,15; 2,84; 2,62). Аналогічно, як і в вихідній системі присутні непрореаговані зерна корунду (d/n=3,49; 2,38; 2,09; 2,02), кристобаліт відсутній. Під час введення в вихідну композицію MnO спостерігається незначний вихід фази циркону (інтенсивність близько 10%), якій відповідає рефлекс d/n=3.3. Поверхня матеріалу є щільною, візуально тріщин не спостерігається.

У разі введення в вихідну систему оксиду CrO₃ в кількості 3 мас.% (рис 1, в), основною відмінністю є утворення фази циркону d/n=4,44; 3.3. У меншій кількості присутня фаза моноклинного ZrO₂ (d/n= 5,07; 3,7; 3,15; 2,84; 2,62). Введення CrO₃ на вихід муліту не впливає – інтенсивність піків d/n=5,41; 3,39; 2,69; 2,54; 2,21 аналогічна інтенсивності в вихідній системі. Також присутні непрореаговані зерна корунду (d/n=3,43; 2,38; 2,09; 2,02), кристобаліт відсутній. Поверхня матеріалу вкрита волосяними тріщинами.

Отже, під час введення в вихідну систему мінералізаторів утворюються центри активації, які утворюють тверді розчини і розрихляють кристалічні решітки компонентів. Це розрихлення призводить до прискорення реакцій у твердому стані і, як наслідок, кількісно збільшується вихід очікуваних фаз, утворюються нові бажані фази, а також інтенсифікуються процеси спікання.

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлена можливість використання оксидів MnO і CrO₃ як мінералізатори, для інтенсифікації процесів спікання, а також регулювання фазового складу в композиції на основі силіційорганічного лаку, наповненого оксидами Al₂O₃ і ZrO₂.

1. Гивлюд М.М. *Фізико-хімічні основи отримання силіційелементоорганічних оксид-силікатних покриттів для високотемпературного захисту: Автореф. дис...д-ра техн. наук 05.17.11 / Нац. техн. ун-ет України "Київський політехнічний інститут". – К., 1997. – 30 с.* 2. Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Топилко Н.І. *Вплив оксидних додатків на властивості оксидної кераміки // Тез. доп. Укр. наук.-техн. конф. "Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів". – Дніпропетровськ, 2006. – №27–29 вересня 2006. – С. 95.* 3. *Role of wollastonite additive on density, microstructure and mechanical properties of alumina. Sathiyakumar M., Gnanam F.D. (Anna University, Chennai) Ceram. Int. 2003. 29. – №8. – С. 869–873.*