

Влияние минерализующих добавок ZnO и B₂O₃ на температуру спекания стеатитовой керамики

В. А. Демчук, Г. Б. Щекина, Н. С. Костюков

Получена плотная стеатитовая керамика с использованием минерализаторов B₂O₃ и ZnO при температуре обжига 1250°C. Проведен рентгенофазовый анализ полученного материала. Установлено влияние минерализующих добавок на процесс структурных превращений. Исследованы электрофизические и механические характеристики.

Ключевые слова: стеатит, тальк, оксид цинка, оксид бора, температура обжига.

Dense steatite ceramics with B₂O₃ and ZnO mineralizers was obtained at sintering temperature of 1250°C. X-ray phase analysis of the ceramics samples was carried out. The effect of mineralizing additives on the process structural changes was determined. Electro physical and mechanical features were investigated.

Key words: steatite, talk, zinc oxide, boron oxide, sintering temperature.

Введение

Стеатитовая керамика относится к диэлектрическим материалам и используется как высокочастотный изолятор в электронике благодаря высокой диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале, малым диэлектрическим потерям в высокочастотных полях. Преимуществом стеатитовой керамики является также малая усадка при обжиге, позволяющая получить изделия со сравнительно точными размерами. Благодаря плотной структуре она не нуждается в глазуровке и может дополнительно обрабатываться шлифовкой. Кристаллическая фаза в стеатитовой керамике обычно представлена различными формами метасиликата магния, возможен кристобалит. При изготовлении стеатитовой керамики широко применяются различные добавки, которые, образуя твердый раствор с кристаллической фазой, могут снижать температуру возникновения расплава, менять состав стеклофазы и выполнять роль кристаллизационной затравки. Увеличение в составе стеклофазы СаО и ВаО улучшает диэлектрические свойства и несколько снижает температуру спекания [1]. Оксид цинка и полевой шпат расширяют температурный интервал спекания. Плотная стеатитовая керамика

была получена в [2] при температуре синтеза 1200°C из шихты содержащей тальк, глинистую компоненту, карбонат бария и оксид бора. Отмечено, что температура спекания понижается с увеличением содержания оксида бора до 1,5 масс.%. Интерес к синтезу керамических материалов при более низкой температуре обусловлен не только энергозатратами, но и применением более дешевого технологического оборудования для их производства.

Цель работы — изучение влияния минерализующих добавок B₂O₃ и ZnO на температуру спекания, электрофизические и механические свойства стеатитовой керамики.

Эксперимент

В качестве исходного сырья использовали тальк Ложниковского проявления и каолин Чалганского месторождения Амурской области. Химический анализ сырья представлен в табл. 1. Крупные куски талька предварительно подвергали отдельному дроблению, очистке от органических примесей и последующей обработке на магнитном сепараторе. Часть талька (60%) отжигали при температуре 900°C в течение 1 ч. Эта температура соответствует выделению основного количества конституционной воды,

Результаты химического анализа исходного сырья

	Состав, масс. %								
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	Ka ₂ O
Тальк	27,98	1,42	59,91	5,52	0,15	0,36	0,1	0,18	—
Каолин	0,2	34,5	50,0	1,0	—	0,25	0,4	0,11	1,25

находящейся в исходном минерале. Окончательный помол частиц талька проводили в шаровой мельнице с использованием уралитовых мелющих тел. Контроль гранулометрического состава осуществляли с помощью оптического метода. Средний размер частиц составил 10 мкм.

Для приготовления шихты брали тальк, каолин и добавки MgO, B₂O₃, ZnO (образец STBZ). Для сравнения результатов был также приготовлен состав без добавления B₂O₃, ZnO из того же сырья (образец ST), используемый ранее в [3]. Соотношение компонентов смеси представлено в табл. 2. Исходные порошки перемешивали и измельчали в шаровой мельнице в течение 2 ч, затем смесь заливали дистиллированной водой и оставляли для роспуска. Готовность к прессованию определяли органолептически. Образцы для механических и электрофизических исследований формовали в пресс-формах под давлением и после предварительной сушки обжигали в печи при температуре 1150–1250 °С.

Таблица 2

Шихтовый состав керамик ST и STBZ

	Шихтовый состав, %					
	тальк	каолин	шпат	MgO	B ₂ O ₃	ZnO
ST	74,9	18,6	4,9	1,6		
STBZ	73,2	15,1		5,8	1,3	4,5

Фазовый состав полученной керамики был исследован с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3М с использованием CuK_α-излучения с Ni фильтром в интервале 2θ от 12 до 90°. Анализ микроструктуры полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 6390LV JEOL. Для измерения плотности образцов применяли гидростатическое взвешивание. Определение диэлектрических характеристик осуществляли с помощью мостового метода на частотах 10³ и 10⁶ Гц при комнатной температуре. Исследование прочности при изгибе проводили по трехточечной схеме нагружения на разрывной машине ИР-5046-5. Для испытаний использовали по пять образцов керамик ST и STBZ. Рассчитанная инструментальная погрешность измерений не превышала 2%.

Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа образцов STBZ с добавлением 1,3% B₂O₃ и 4,5% ZnO, обожженных при температуре 1150–1250 °С, представлены на рис. 1. После обжига при температуре 1150 °С происходит формирование фазы протоэнстатита (JCPDS 11-273) и кварца (JCPDS 3-267). С увеличением температуры обжига до 1250 °С интенсивность дифракционных пиков протоэнстатита возрастает, и они становятся более узкими, что свидетельствует об окончании процесса кристаллизации и однородности параметров решетки. Процесс обжига сопровождается также уменьшением интенсивности пиков кремнезема в форме кристобалита. Однако полного растворения этой фазы не происходит. Условная концентрация этих кристаллических фаз составляет MgSiO₃ — 94 % и SiO₂ — 6%. Процесс кристаллизации протоэнстатита в тальке по данным [4] обычно начинается при температуре свыше 1250 °С и полностью развивается при температуре 1450 °С. Следовательно, добавление B₂O₃ и ZnO способствует началу процесса кристаллизации протоэнстатита при более низкой температуре.

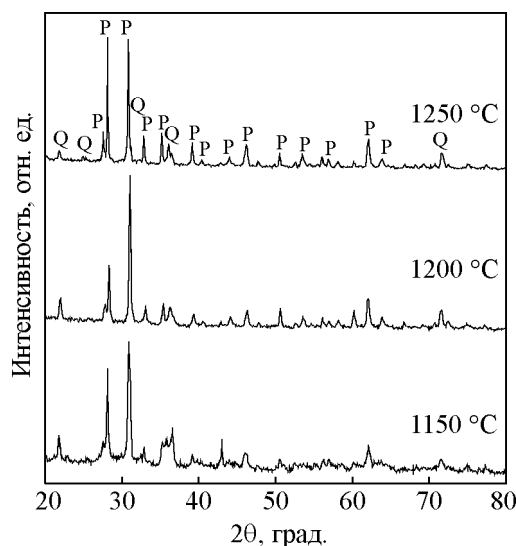


Рис. 1. Рентгенограмма образца STBZ, обожженного при различной температуре. P — протоэнстатит, Q — кварц.

Таблица 3

Электрофизические свойства стеатитовой керамики ST и STBZ

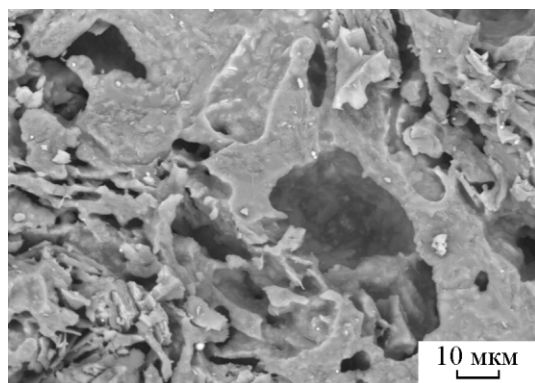
Образец	Диэлектрическая проницаемость, ϵ		Диэлектрические потери, $\text{tg}\delta$		Объемное сопротивление ρ , Ом·м
	1 кГц	1 МГц	1 кГц	1 МГц	
ST	9,05	6,9	0,007	0,005	$2 \cdot 10^{12}$
STBZ	7,7	6,7	0,052	0,014	$2,2 \cdot 10^{12}$

Таблица 4

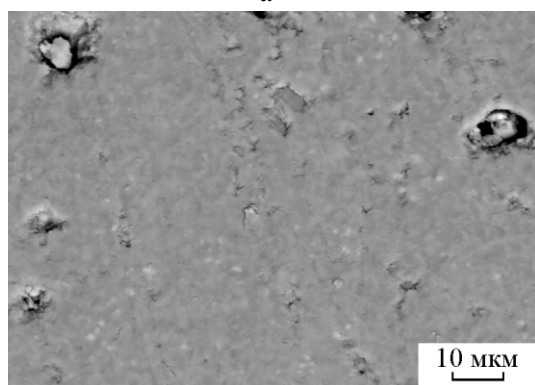
Механические свойства стеатитовой керамики ST и STBZ

Образец	Температура обжига, °С	Плотность, г/см ³	Прочность на изгиб, $\sigma_{\text{изг}}$, МПа
ST	1310	$2,78 \pm 0,12$	$101,6 \pm 5,4$
STBZ	1250	$2,52 \pm 0,15$	$100,6 \pm 6,7$

Микроструктуры поверхностей образцов ST и STBZ, обожженных при температуре 1250°С, 1,5 ч представлены рис. 2. На рис. 2а наблюдается большое количество пор разного размера, что свидетельствует о незавершенности процесса спекания. На рис. 2б поверхность образца более однородная и, следовательно, более плотная, что может быть обусловлено влиянием минерализаторов B₂O₃ и ZnO на процесс спекания. Открытая пористость этих образцов составила 12 и 3,6 %, соответственно.



а



б

Рис. 2. Микроструктура поверхности керамических образцов: а – ST, б – STBZ обожженных при 1250°С, 1,5 ч.

В табл. 3, 4 приведены характеристики электрофизических и механических свойств керамик ST и STBZ, полученных при разных температурах обжига. Керамика, полученная с добавлением минерализаторов, не уступает по своим характеристикам керамике, имеющей более высокую температуру обжига.

Заключение

Синтез стеатитовой керамики с использованием минерализаторов B₂O₃ и ZnO позволяет уменьшить температуру обжига без ухудшения показателей ее электрофизических и механических свойств.

При обжиге стеатита при температуре 1250°С с добавлением 1,3% B₂O₃ и 4,5% ZnO формируется структура, кристаллическая фаза которой состоит из MgSiO₃ — 94% (протоэнстатит) и SiO₂ — 6% (кристобалит).

Авторы благодарят аналитиков В.И. Рождественку и Т.Б. Макееву Центра минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН за проведение анализов.

Литература

1. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Основы расчета состава масс и глазурей в электрокерамике. М.: Энергия, 1978, 143 с.
2. Soykan H.S. Low-temperature Fabrication of Steatite Ceramics with Boron Oxide Addition. *Ceramic International*, 2007, v. 33, no. 6, p. 911 – 914.
3. Демчук В.А., Щекина Г.Б., Костюков Н.С., Лукичев А.А. Стеатитовая керамика на основе талька Верхнего Приамурья. *Стекло и керамика*, 2010, № 7, с. 13 – 16.
4. Mielcarek W., Nowak-Wozny D., Prociow K. Correlation between MgSiO₃ phases and mechanical durability of steatite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, v. 24, no. 15 – 16, p. 3817 – 3821.

Статья поступила в редакцию 12.05.2013 г.

***Демчук Виктор Александрович** — Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск), кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией керамического материаловедения. Специалист в области технологии вакуумных покрытий и керамического материаловедения. E-mail: demchuk@ascnet.ru.*

***Щекина Галина Борисовна** — Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск), ведущий инженер. Специалист в области технологии керамических материалов. E-mail: Shekinag@mail.ru.*

***Костюков Николай Сергеевич** — Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск), доктор технических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области керамического материаловедения. E-mail: kostyukovnc@ascnet.ru.*