

О.И. Салычиц
O.I. Salychits

Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь
Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

**ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
HEAT-RESISTANT ELECTROINSULATING CERAMIC MATERIALS
FOR ELECTROTHERMAL EQUIPMENT**

Аннотация. Определены основные физико-химические, тепло- и электрофизические свойства керамических материалов, полученных в результате модифицирования системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ (кордиерит) оксидами MnO , FeO и ZnO . Изучены процессы образования соединений в системах $(2-X)\text{MgO}\cdot X\text{ЭО}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ($0 < X < 2$), Э – Mn(II) , Fe(II) и Zn . Разработанная керамика может использоваться в качестве термостойкого электроизоляционного материала в современном электротермическом оборудовании.

Summary. The main physicochemical, thermo- and electrophysical properties of ceramic materials prepared by modifying $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ (cordierite) system with MnO , FeO and ZnO oxides are determined. The processes of compounds formation in the systems $(2-X)\text{MgO}\cdot X\text{ЭО}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ($0 < X < 2$), Э – Mn(II) , Fe(II) and Zn are studied. Developed ceramics can be used as the heat-resistant electroinsulating materials for electrothermal equipment.

Ключевые слова: кордиерит; модифицирование; оксиды марганца (II), железа (II) и цинка; фазообразование; физико-химические, тепло- и электрофизические свойства.

Keywords: cordierite; modification; manganese oxide (II), iron oxide (II) and zinc oxide; phase formation; physicochemical, thermo- and electrophysical properties.

Введение. Электротермические установки – одни из самых распространенных агрегатов в термических цехах предприятий машиностроительной, электронной, химической и других отраслей промышленности. Тщательный уход и своевременный ремонт футеровки и механизмов дорогостоящего современного электротермического оборудования (печи сопротивления, индукционные, плазменные печи и др.) способствуют увеличению срока его службы. Вследствие работы в условиях одновременного воздействия электрических полей и резких температурных перепадов конструкционные керамические термо- и электроизоляционные изделия в таких установках испытывают значительные нагрузки и требуют периодической и своевременной замены.

Традиционно в электротермических установках используется керамика специального назначения – магниевый алюмосиликат (кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$),

обладающий термостойкостью и электроизоляционными свойствами. Однако повышенная пористость, невысокие механические прочность и плотность кордиеритовой керамики обуславливают недолговечность изделий из кордиерита. Указанные недостатки, а также высокая стоимость изделий из-за высокой энергоёмкости производства кордиеритовой керамики (1350–1450°C) ограничивают их применение в современных технологических процессах.

Цель работы – исследование влияния модифицирования магнийалюмосиликатной системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, соответствующей стехиометрическому содержанию оксидов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 в кордиерите, оксидами MnO , FeO и ZnO на процессы фазообразования и физико-химические, тепло- и электрофизические свойства кордиеритоподобных керамических материалов.

Материалы и методы исследования. Составы исследуемых композиций $(2-X)\text{MgO}\cdot X\text{ЭO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ($0 < X < 2$), где Э – Mn(II) , Fe(II) и Zn получены в результате частичной или полной эквимолекулярной замены MgO в составе системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ на оксиды MnO , FeO и ZnO [1, 2]. Для их получения использовались природные (минеральные) компоненты (глина веселовская, тальк онотский, технический глинозем) и химически чистые соединения (карбонат марганца (II), оксиды железа (II) и цинка). Подготовку опытных образцов проводили методом полусухого прессования порошкообразной массы с последующей высокотемпературной обработкой полученных заготовок (900–1250°C) в электрической печи по известной методике производства керамических материалов [1, 2].

Физико-химические свойства (водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность, предел механической прочности на изгиб и сжатие), температурный коэффициент линейного расширения и удельное объемное электрическое сопротивление синтезированных материалов определяли по методикам, утвержденным в области исследования керамики [1].

Комплексное исследование структуры, фазового состава и процессов фазообразования [1] проводилось методами качественного и количественного рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker), комплексного термического анализа (ДТА, ДТГ, ТГ), ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр «Nexus» фирмы «Thema» (США)), сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного EDX химического анализа марки JED-2201 JEOL), дифференциальной сканирующей калориметрии (дифференциальный сканирующий калориметр TGA/DSC 1 HT/319 системы STAR[®] компании METTLER TOLEDO (Германия)).

Результаты исследования. При изучении спекаемости керамических масс критериальными характеристиками являются огневая усадка, водопоглощение, открытая пористость (Π_0) и кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) [3]. Результаты определения указанных характеристик синтезированных материалов позволили установить их зависимость от количества модифицирующей добавки и темпе-

ратуры синтеза. Установлено интенсифицирующее влияние модифицирующих (замещающих) MgO добавок на процессы образования керамических материалов состава $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{ЭО} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, подтверждающееся снижением температуры обжига, при которой происходит максимальная усадка исследуемого материала, на 100–250°C, и улучшением физико-химических свойств синтезированных керамических материалов. В зависимости от состава реакционной смеси и температуры обжига водопоглощение уменьшается на 40 %, кажущаяся плотность увеличивается на 37–39 % ($\rho_{\text{каж}} = (2,74\text{--}2,91) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), открытая пористость уменьшается на 77–90 % ($\Pi_0 = (0,79\text{--}1,90)\%$) по сравнению с кордиеритом.

Изучены характеристики керамических материалов, определяющие возможность использования керамики в условиях термоциклирования и для электроизоляции: температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_V), механическая прочность при изгибе и сжатии. Установлено, что ТКЛР модифицированных керамических композиций ($(1,2\text{--}2,5) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) уменьшается по ряду модифицирующих оксидов ZnO – FeO – MnO, а цинк- и марганецсодержащие композиции имеют более высокое удельное объемное электрическое сопротивление ($(0,7\text{--}2,4) \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) по сравнению с кордиеритом $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($3,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Значения ТКЛР и ρ_V образцов материалов, содержащих FeO, находятся в пределах значений характеристик материала исходного немодифицированного состава кордиерита, но температура их синтеза на 200°C ниже.

Все исследуемые материалы, полученные в интервале температур обжига (1050–1200°C) имеют механическую прочность на изгиб (60,0–91,5 МПа) в 1,15–2,1 раза выше по сравнению с исходным составом кордиерита.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с использованием системы EDX элементного анализа установлены закономерности процессов фазообразования, происходящих при обжиге реакционных смесей $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{ЭО} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, в зависимости от природы модифицирующих (замещающих) оксидов [1, 2]. В системах, модифицированных оксидами основной химической природы (MnO, FeO), как и в случае системы состава $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, образуются соединения алюмосиликатного ряда – твердые растворы $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$), где Э – Mn(II), Fe(II) с кольцевым строением кремнийкислородного радикала, рентгенографически близкие алюмосиликату магния высоко- и низкотемпературных модификаций. Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидом амфотерной природы (ZnO), характеризуется в основном присутствием силикатов и твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,25 < x < 0,75$), где Э – Zn.

Изучена кинетика процессов фазообразования алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{Э}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{Э}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ низко- и высокотемпературной модификаций, протекающих в исследованных системах $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{ЭО} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, в зависимости от их состава. На основании полученных данных предложены уравнения происходящих процессов. Определены константы кинетических уравнений и

энергии активации процессов образования $Mg_{1-x}\Theta_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}\Theta_yAl_4Si_5O_{18}$, подтверждающие интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов [1, 2, 4].

Выводы. Проведенные комплексные исследования позволили установить интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов MnO, FeO и ZnO на процессы фазообразования в системах $(2-x)MgO \cdot x\Theta O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (Θ – Mn (II), Fe (II) и Zn), приводящее к снижению температуры синтеза керамических материалов на 100–250°C по сравнению с температурой синтеза кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Улучшение физико-химических, тепло- и электрофизических свойств разработанных керамических материалов в сочетании с уменьшением энерго- и ресурсоемкости их производства по сравнению с применяемым в настоящее время аналогом ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ кордиеритом) позволяет считать, что использование конструкционных материалов на основе исследованных систем вместо кордиерита в современном электротермическом оборудовании в условиях одновременного воздействия электрических полей и резких температурных перепадов будет более эффективным [5] и позволит сократить импорт изделий электротехнического назначения.

Библиографический список

1. Салычиц О.И., Орехова С.Е. Комплексное исследование процессов образования керамических материалов состава $1.5MgO \cdot 0.5RO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ [R = Mn(II), Fe(II), Cu(II), Zn] // Журнал общей химии. 2011. Т. 81, Вып. 5. С. 711–718.
2. Salychits O.I., Orekhova S.E. $(2-x)MgO \cdot x(MnO, FeO) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($x = 0-2$) ceramic materials and heat effects of their formation / O.I. Salychits, S.E. Orekhova // Inorganic materials. 2011. Vol. 47, № 8. P. 899–995.
3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1986. 256 с.
4. Салычиц О.И. Термостойкие электроизоляционные керамические материалы состава $(2-x)MgO \cdot x(MnO, FeO, CuO, ZnO) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($x = 0-2$) и процессы их образования // Белорусско-Германский семинар «Энергоэффективность и ресурсосбережение» (Минск, 3–5 июня 2013 г.): материалы / ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»: Изд-во БНТУ, 2013. С. 86–89.
5. Термостойкая электроизоляционная керамика: пат. 12848 Респ. Беларусь. № а 20080770; заявл. 12.06.08; опубл. 28.02.10, Афіцыйны бюл. 2010. № 1. С. 88.

Сведения об авторе

Салычиц Ольга Игоревна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии, Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13-А, тел. 8 (017) 327-72-50, e-mail: oliSa_@list.ru.

Authors' personal details

Salychits Olga Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer at The Department of General and Inorganic Chemistry, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus, Minsk, 13-A Sverdlov St, Tel. 8 (017) 327-72-50, e-mail: oliSa_@list.ru.