

2Н/125536

(039)

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК [546.46'623'284:546.3-31]:544.344.015.2.014:666.651.2

САЛЫЧИЦ
Ольга Игоревна

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ
СИСТЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Минск, 2011

Работа выполнена в учреждении образования
«Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель –

ОРЕХОВА Светлана Ефимовна,
кандидат химических наук, доцент,
декан факультета химической техноло-
гии и техники учреждения образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Официальные оппоненты:

ВОРОБЬЕВА Титъяна Николаевна,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры неорганической
химии химического факультета
Белорусского государственного
университета

КУЗНЕЦОВА Татьяна Фёдоровна,
кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник
лаборатории адсорбентов и адсорбцион-
ных материалов Государственного
научного учреждения «Институт общей
и неорганической химии НАН Беларуси»

Оппонирующая организация:

Государственное научное учреждение
«Институт химии новых материалов
НАН Беларуси»

Защита состоится «27» декабря 2011 г. в 12.00 часов на заседании совета по за-
щите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по
адресу: 220030 г. Минск, ул. Ленинградская 8 (юридический факультет), ауд. 407

Телефон ученого секретаря (+37517) 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного
университета.

Автореферат разослан «__» ноября 2011 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор



Е.А. Стрельцов

2Н/125536
(039)

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

К материалам, получаемым из неорганических веществ и используемым в промышленности, относится керамика, в том числе керамика специального назначения – магниевый алюмосиликат (кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), обладающий термостойкостью и электроизоляционными свойствами.

Повышенная пористость, невысокие механическая прочность и плотность кордиеритовой керамики в сочетании с высокой энергоемкостью производства приводят к ограничению ее применения. Для улучшения свойств керамических материалов часто используют модифицирование. Однако сведения, касающиеся свойств материалов, полученных указанным способом, не носят системного характера. В литературе отсутствуют данные по комплексному исследованию влияния природы модифицирующих добавок на фазовый состав, кристаллическую структуру, свойства керамических материалов, а также на кинетику и термодинамику процессов фазообразования, составляющих физико-химическую основу для определения оптимальных условий синтеза материалов. Поэтому установление состава и структуры в процессах фазообразования в магнийалюмосиликатной системе, модифицированной оксидами металлов различной химической природы, определение их кинетических характеристик и тепловых эффектов, а также зависимости свойств кордиеритоподобных керамических материалов от природы модифицирующих оксидов представляет научный и практический интерес.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Диссертационная работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии БГТУ, соответствует ее научному направлению и пункту № 3.6 «Синтез новых неорганических веществ и материалов с комплексом особых свойств» Перечня приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006–2010 годы (согласно постановлению Совета Министров Республики Беларусь № 512 от 17.05.2005). Работа выполнялась в рамках научно-исследовательского проекта, отмеченного грантом Министерства образования Республики Беларусь (письмо № 05-14/559-2 от 10.03.2008 г.), и госбюджетной научно-исследовательской работы, утвержденной решением Министерства образования Республики Беларусь (от 19.02.2008 г.), № ГБ 28-035 «Фазообразование в магнийалюмосиликатной системе, модифицированной оксидами некоторых 3d-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева» (№ гос. регистрации 20080799, сроки выполнения 01.01.2008–31.12.2008 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – установление закономерностей процессов образования соединений в магнийалюмосиликатной системе $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ при частичном или полном замещении оксида магния на оксиды MnO , FeO , Cu_2O , CuO , ZnO на основании кинетических характеристик и тепловых эффектов исследованных процессов; определение физико-химических,

тепло- и электрофизических свойств полученных материалов и сравнение их со свойствами кордиерита; установление зависимости свойств синтезированных материалов и полученных характеристик изученных процессов от природы замещающих модифицирующих оксидов.

Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

– синтезировать керамические материалы различного состава путем частичного или полного замещения MgO в системе $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ на оксиды MnO , FeO , Cu_2O , CuO , ZnO и на основании физико-химических характеристик (водопоглощение, открытая пористость и кажущаяся плотность) полученных материалов установить влияние указанных добавок на процессы их образования;

– установить закономерности процессов фазообразования в исследуемых системах (изменение состава и структуры) в зависимости от химической природы модифицирующих (замещающих) оксидов;

– исследовать кинетику процессов фазообразования в $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ системах, модифицированных оксидами различной природы, составить уравнения процессов фазообразования, определить их энергии активации, установить зависимость полученных кинетических характеристик от природы модифицирующих (замещающих) оксидов;

– определить тепловые эффекты процессов образования соединений при обжиге исследуемых модифицированных $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ систем и стандартные теплоты образования соединений из простых веществ, установить их зависимость от природы модифицирующих (замещающих) оксидов;

– определить зависимость тепло-, электрофизических и прочностных свойств (температурный коэффициент линейного расширения, удельное объемное электрическое сопротивление и механическая прочность) исследованных материалов от природы модифицирующих (замещающих) оксидов и технологических параметров синтеза (температура термообработки и количество модифицирующей добавки), позволяющих в сочетании с результатами анализа характеристик процессов фазообразования определить возможность использования полученной керамики в качестве термостойкого электроизоляционного материала;

– определить влияние состава, предварительной термической и механической обработки смесей исходных компонентов на кинетические и термодинамические характеристики процессов фазообразования и свойства керамических материалов на примере оптимальной по свойствам из исследованных систем.

Объектом исследования является магнийалюмосиликатная система, соответствующая стехиометрическому содержанию оксидов MgO , Al_2O_3 и SiO_2 в кордиерите $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, с частичным или полным замещением оксида магния на оксиды MnO , FeO , Cu_2O , CuO и ZnO .

Предмет исследования – влияние природы оксидов MnO , FeO , Cu_2O , CuO и ZnO , частично или полностью замещающих MgO в системе $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, на закономерности фазообразования в магнийалюмосиликатной системе и свойства образующихся соединений.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- Результаты впервые проведенного системного исследования свойств керамических материалов, полученных при обжиге реакционных смесей, соответствующих стехиометрическому составу кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, с частичным или полным замещением оксида магния оксидами MnO , FeO , Cu_2O , CuO и ZnO , позволившие установить интенсифицирующее влияние модифицирующих добавок на процессы образования исследованных керамических материалов, приводящее к уменьшению энергоемкости процессов их получения.

- Совокупность результатов исследований процессов фазообразования в системах состава $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{ЭО}(\text{Э}_2\text{O}) \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, $0 < X < 2$ ($\text{Э} - \text{Mn (II), Fe (II), Cu (I, II), Zn}$) методами комплексного термического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с системой EDX элементного анализа, позволивших впервые установить закономерности процессов фазообразования (изменения структуры и фазового состава), происходящих при обжиге исследуемых систем, а также взаимосвязь между составом полученных материалов и природой модифицирующих (замещающих) оксидов.

- Кинетические характеристики процессов образования твердых растворов алуминатов, соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной и высокотемпературной модификаций, позволившие предложить уравнения происходящих процессов и рассчитать их энергии активации, определенные впервые, подтверждающие интенсифицирующее влияние модифицирующих оксидов на процессы фазообразования, и позволяющие выбрать оптимальные композиции для использования в промышленности.

- Тепловые эффекты исследованных процессов, определенные впервые экспериментально методом дифференциальной сканирующей калориметрии, позволившие в соответствии с предложенными уравнениями происходящих процессов рассчитать стандартные теплоты образования твердых растворов алуминатов и соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной и высокотемпературной модификации, образующихся при обжиге модифицированных магнийалюмосиликатных систем, позволяющие обосновать закономерности процессов фазообразования продуктов взаимодействия в исследуемых системах на основании сравнения их энергетической устойчивости по отношению к простым веществам.

- Тепло-, электрофизические и прочностные характеристики исследованных керамических материалов (температурный коэффициент линейного расширения, удельное объемное электросопротивление, механическая прочность), их зависимость от природы модифицирующих оксидов, позволившие в комплексе с результатами анализа кинетических и термодинамических характеристик изученных процессов фазообразования сделать выводы о целесообразности использования оксидов MnO , FeO , ZnO в качестве модифицирующих компонентов для получения керамических материалов с меньшей энергоемкостью процессов их получения и улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с кордиеритом.

- Выводы о влиянии состава компонентов исходной смеси, предварительной

термической и механической обработки реакционных смесей на степень и скорость превращения в ходе процессов фазообразования в системах $(2-X)MgO \cdot XZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, при обжиге которых образуется керамический материал с лучшим набором свойств по сравнению с другими изученными материалами.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Непосредственно автором выполнена вся экспериментальная часть работы. Планирование эксперимента, постановка целей, задач и обсуждение полученных результатов исследования проводились совместно с научным руководителем доцентом С.Е. Ореховой. Изучение прочностных свойств разрабатываемых материалов проводилось совместно с доцентом кафедры механики материалов и конструкций БГТУ Дорожкой А.В.

Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедр технологии стекла и керамики, механики материалов и конструкций БГТУ. Вклад соавторов совместных публикаций заключался в научных консультациях и обсуждении полученных результатов работы.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы были представлены на Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2008» (Минск, 8–10 апреля 2008 г.), 18 Международном съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.), Международных научно-практической и научно-технической конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь в начале нового столетия» (Губкин, 2008 и 2009 г.), 4-й Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов БГПА «Инженерно-педагогическое образование в 21 веке» (Минск, 17–18 апреля 2008 г.), Международной научной студенческой конференции «Научный потенциал студенчества – будущему России» (Ставрополь, 18–19 апреля 2008 г.), 1-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 23–25 апреля 2008 г.), 12-й Международной научно-технической конференции «Научоемки технологии-2008» (Волгоград, 9–11 сентября 2008 г.), 58 научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов (Ярославль, 15 апреля 2005 г.), 56 студенческой научно-технической конференции (Минск, 11–16 апреля 2005 г.), 6 Республиканской студенческой научно-технической конференции «Новые материалы и технологии их обработки» (Минск, 21–22 апреля 2005 г.), 2 заочной международной научно-практической конференции «Система управления экологической безопасностью» (Екатеринбург, 23–25 мая 2008 г.), Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 21–24 октября 2008 г.), 2 международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: реальность и будущее» (Невинномысск, 3 марта 2009 г.), 8 международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно 29–30 октября 2009 г.), научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2006, 2007, 2009–2011 гг.).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 30 научных работах: 13 статьях в научных журналах и сборниках статей общим объемом 5,58 авторских листа (в том числе по требованию ВАК 3,70 авторских листа), 7 статьях в материалах республиканских и международных научно-технических конференций, тезисах 9 докладов на конференциях и патенте на изобретение Республики Беларусь. Общий объем опубликованных материалов составляет 8,00 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, семи глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 252 стр., в том числе 71 иллюстрация (57 стр.), 18 таблиц (28 стр.) и 10 приложений (54 стр.). Библиографический список включает 162 наименования (из них 31 публикация соискателя) на 14 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведена обобщенная информация о составах, свойствах и структуре керамических материалов, получаемых при обжиге магнийалюмосиликатной и модифицированных магнийалюмосиликатных систем. Рассмотрены основные методы получения термостойких электроизоляционных кордиеритсодержащих материалов, типы кордиеритовой керамики, а также анализ влияния кристаллохимической структуры магниевого алюмосиликата на термическое расширение и электропроводность кордиеритсодержащих материалов, представленный в литературе. На основании проведенного аналитического обзора литературных данных установлена целесообразность исследования модифицированных магнийалюмосиликатных систем $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. Выбор модифицирующих оксидов осуществлялся с учетом диаграммы состояния системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ и природы оксидов, как составляющих систему $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, так и модифицирующих.

Во второй главе представлены объекты исследования, полученные в результате: 1) постепенной эквимолекулярной замены MgO в составе кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ на оксиды MnO , FeO , CuO и ZnO вплоть до полного замещения MgO в магнийалюмосиликатной системе (материалы серий M, F, C и Z соответственно); 2) частичной эквимолекулярной замены MgO в составе $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ на Cu_2O (материал серии C(I)); 3) полной эквимолекулярной замены MgO в составе $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ на композицию оксидов CuO и ZnO (серия CZ). Индексы составов исследуемых модифицированных композиций соответствуют первым буквам в латинском обозначении элементов, образующих модифицирующие оксиды, а цифры от 1 до 4 – увеличению содержания модифицирующего оксида от 5,9, 6,0, 6,6 и 6,7 до 22,0, 22,2, 24,0 и 24,4 мас.% для материалов серий M, F, C и Z соответственно.

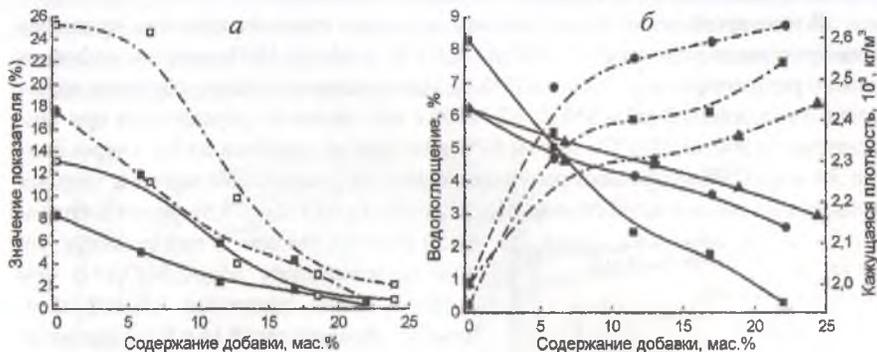
Химический состав исходного немодифицированного керамического материала (серия I) соответствует химическому стехиометрическому составу кордиерита (мас.%): MgO – 13,8; Al_2O_3 – 34,9; SiO_2 – 51,3. Рассмотрены методы комплексного исследования структуры, фазового состава и процессов фазообразования (рент-

генофазовый анализ (РФА), комплексный термический анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с использованием элементного анализа (EDX) системы JED-2201 JEOL, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и методы изучения физико-химических, тепло- и электрофизических и прочностных свойств исследуемых материалов.

В третьей главе обоснован выбор модифицирующих (замещающих) MgO оксидов переходных элементов: MnO, FeO, Cu₂O, CuO и ZnO. Известно, что химическую природу оксидов в большой мере определяют следующие характеристики атомов и ионов – энергия ионизации I , сродство к электрону F и электроотрицательность X . Согласно известной из литературы классификации, основанной на энергетических характеристиках атомов ($\gamma_{орб}$) и ионов (γ^{n+}), представляющих собой отношения $F/r_{орб}$ и I/r^{n+} , где $r_{орб}$ и r^{n+} – орбитальный радиус атома и радиус иона соответственно, принятой при исследовании керамических материалов, катионы по строению внешней электронной оболочки делятся на три больших типа [Годовиков, А.А. Особенности состава, систематики некоторые черты генезиса природных оксидов и силикатов / А.А. Годовиков // Извест. АН СССР. Сер. геолог. – 1977. – № 1. – С. 14–36]. Такая классификация позволяет считать природу модифицирующих оксидов FeO, MnO и Cu₂O основной, а оксидов CuO и ZnO – амфотерной.

Здесь же представлены результаты эксперимента по синтезу керамических материалов состава $(2-X)MgO \cdot XЭO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, где Э – Mn (II), Fe (III), Cu (I, II) и Zn ($0 < X < 2$), а также ZnO-CuO-2Al₂O₃·5SiO₂ и результаты определения основных физико-химических характеристик керамических материалов с использованием методик, описанных в главе 2: огневой усадки, водопоглощения (В), открытой пористости (П_д) и кажущейся плотности ($\rho_{каж}$). Установлены зависимости полученных характеристик от количества модифицирующей добавки и температуры обжига, а также интенсифицирующее влияние всех модифицирующих добавок на степень спекания исследованных материалов. Температура обжига, при которой происходит максимальная усадка исследуемого материала, уменьшается на 100–200°C по сравнению с исходным материалом состава 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂.

Интервал температур обжига (°C), характеризующийся максимумом усадочных явлений, возрастает в ряду модифицирующих оксидов слева направо: MnO (1000–1100) → FeO (1100–1150) → ZnO (1100–1200). Для медьсодержащих составов: CuO (900–1000) → CuO и ZnO (950–1050) → Cu₂O (1000–1100). Установленная закономерность модифицирующего действия оксидов удовлетворительно выполняется для всех изученных физико-химических характеристик (рисунок 1). Определены оптимальные условия синтеза материалов в исследуемых системах (температуры обжига и количества модифицирующих добавок). Для синтеза материалов состава $(2-X)MgO \cdot XЭO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (Э – Mn (II), Cu (II)) и ZnO-CuO-2Al₂O₃·5SiO₂ необходимо соблюдение обратной зависимости между количеством модифицирующей добавки и температурой обжига. Методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ с использованием EDX анализа установлены закономерности изменения состава и структуры образующихся соединений.

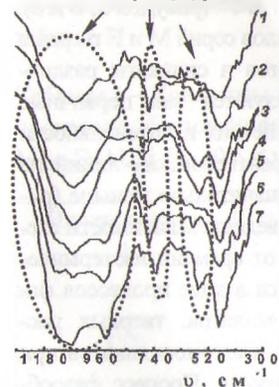


Сплошные линии – В, %; пунктирные линии – $\Pi_{\text{от}}$, % (а) и $\rho_{\text{каж}}$, кг/м^3 (б)

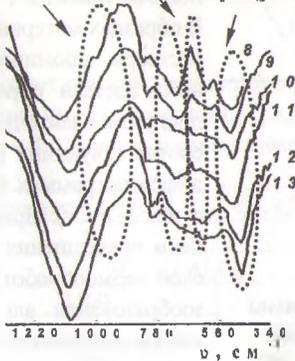
Рисунок 1 – Зависимости водопоглощения и открытой пористости (а), водопоглощения и кажущейся плотности (б) образцов серий М (■), F(●), С(□) и Z(▲), синтезированных при температурах 1050, 1100, 950 и 1100°C соответственно, от содержания модифицирующей добавки

В системах, модифицированных оксидами основной природы (MnO, FeO),

Кольцевые структуры $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ или $[\text{AlSi}_4\text{O}_{18}]$



$[\text{SiO}_4]$ $[\text{AlO}_6]$ $[\text{SiO}_4]$



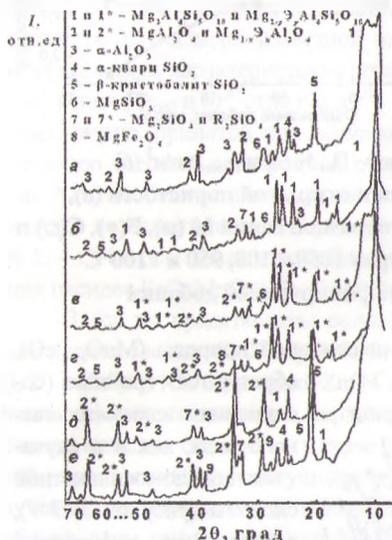
- 1 – состав I, 1200°C; 2 – состав I, 1250°C;
- 3 – состав F-1, 1150°C; 4 – состав F-1, 1200°C;
- 5 – состав M-1, 1100°C; 6 – состав M-1, 1200°C;
- 7 – состав M-4, 1100°C; 8 – состав Z-2, 1200°C;
- 9 – состав CZ, 1100°C; 10 – состав C-1, 1000°C;
- 11 – состав C-1, 1100°C; 12 – состав C-4, 1000°C;
- 13 – состав C-4, 1100°C

Рисунок 2 – ИК-спектры образцов при различных температурах синтеза (Т, °С)

образуются тройные соединения алмосиликатного ряда, как и в случамагнийалмосиликатной системы (рисунок 2, 3–7), а оксидами амфотерной природы (CuO и ZnO), – алюминаты и силикаты цинка и меди (рисунок 2, 8–13). Свидетельством этого является появление на ИК-спектрах образцов серий М и F полос поглощения в области частот, характерных для силикатов с кольцевым строением кремнийкислородного радикала $[\text{AlSi}_4\text{O}_{18}]$ или $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, а образцов серий С и Z – связанных октаэдрических групп алюминатов $[\text{AlO}_6]$ и тетраэдров

[SiO₄] в соединениях со структурным типом ортосиликата.

В четвертой главе представлены результаты изучения кинетики процессов фазообразования в системах (2-X)MgO·XЭО(Э₂O)·2Al₂O₃·5SiO₂ методом количественного рентгенофазового анализа (РФА). Изотермический обжиг образцов проводили в электрической печи SNOL 7,2 / 1300 с программным управлением при температурах от 900 до 1250°C с шагом 50°C в течение от получаса до 3,0 ч через каждые 30 минут. На основании полученных данных установлены составы твердых растворов алюмосиликатного ряда Mg_{2-y}Э_yAl₄Si₅O₁₈ (0,5 < y < 1,5), рентгенографически



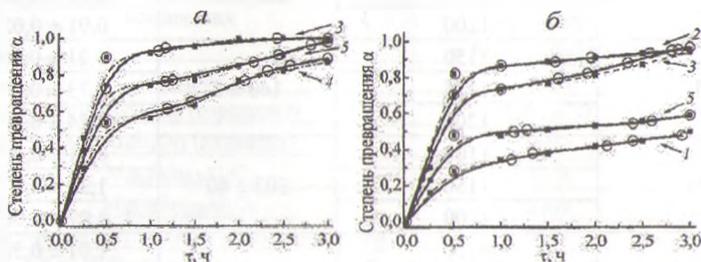
- а – состав I, 1200°C;
- б – состав I, 1300°C;
- в – состав М-1, 1150°C;
- г – состав F-1, 1200°C;
- д – состав Z-1, 1200°C;
- е – состав С-1, 1100°C;

Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов при различных температурах синтеза (Т, °С)

близких высоко- и низкотемпературным модификациям Mg₂Al₄Si₅O₁₈, о чем свидетельствует появление на дифрактограммах образцов серий М и F интенсивных рентгеновских линий 1* (рисунок 3, в и г). Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами амфотерной природы (ZnO и CuO), характеризуется присутствием твердых растворов алюминатов Mg_{1-x}Э_xAl₂O₄ (0,25 < x < 0,75) и силикатов цинка и меди (II), о чем свидетельствует появление на дифрактограммах образцов серий С и Z характерных рентгеновских линий 2*, 7 и 7* (рисунок 3, д и е). В образцах материалов серий М и F твердые растворы алюминатов и силикаты различного состава образуются как первичные продукты взаимодействия и интенсивности соответствующих рентгеновских линий на дифрактограммах значительно меньше (рисунок 3, в и г). Приведены зависимости степени превращения от времени изотермической термообработки в ходе процессов фазообразования алюминатов, твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов при различных температурах. Процесс фазообразования при всех температурах протекал в течение первых 30–45 мин. Наибольшая скорость взаимодействия наблюдалась для составов, модифицированных оксидами марганца (II) и железа (II) (рисунок 4).

Предложены уравнения процессов фазообразования Mg_{2-y}Э_yAl₄Si₅O₁₈ и Mg_{1-x}Э_xAl₂O₄ в системах (2-X)MgO·XЭО(Э₂O)·2Al₂O₃·5SiO₂. Экспериментально установлено соответствие закономерностей протекания процессов фазообразования кинетическим уравнениям анти-Гинстлинга-Броунштейна (K_{АГБ}) для твердых растворов алюминатов и соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной мо-

дификации и анти-Яндера (K_{AJ}) для твердых растворов алюмосиликатов высоко-температурной модификации. Установленное соответствие позволяет считать возможным применение диффузионной модели для описания механизмов лимитирующих стадий процессов фазообразования.



Пунктирные линии и ■ – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные.

Рисунок 4 – Зависимость степени превращения от продолжительности взаимодействия в ходе процесса образования $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ (а), $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$ (б) при температурах 1200°C для образцов серий I (1), М (2), F (3), Z (5) и 1000°C для образцов серии С (4)

В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием выбранных кинетических моделей получены значения констант кинетических уравнений и энергии активации исследуемых процессов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Константы кинетических уравнений и энергии активации процессов образования твердых растворов $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ ($0,25 < x < 0,75$) и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) низко- и высокотемпературных модификаций

Индекс состава	Температура обжига, °С	E_A , кДж/моль	$K \cdot 10^2$, ч ⁻¹
1	2	3	4
$Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$			
С(И)	1100	112 ± 12	2,23 ± 1,00 ^б
	1150		3,07 ± 0,04 ^б
	1200		4,33 ± 0,50 ^б
F-1	1150	150 ± 20	2,45 ± 0,50 ^а
	1175		3,16 ± 0,50 ^а
	1200		3,89 ± 1,00 ^а
С-1	900	279 ± 15	0,26 ± 0,005 ^б
	950		0,93 ± 0,15 ^б
	1000		2,41 ± 0,44 ^б
Z-1	1150	282 ± 13	2,04 ± 0,50 ^б
	1175		3,18 ± 0,40 ^б
	1200		4,50 ± 1,00 ^б

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Mg_{2-y}Al₄Si₅O₁₈ низкотемпературной модификации			
I	1150	254 ± 40	0,42 ± 0,09 ^б
	1175		0,63 ± 0,08 ^б
	1200		0,91 ± 0,02 ^б
F-1	1150	140 ± 8	2,21 ± 0,50 ^а
	1175		2,73 ± 0,06 ^а
	1200		3,24 ± 0,80 ^а
C(I)	1100	303 ± 40	0,51 ± 0,70 ^б
	1150		1,31 ± 0,07 ^б
	1200		4,07 ± 1,00 ^б
Z-1	1150	140 ± 16	1,01 ± 0,50 ^б
	1175		1,26 ± 0,07 ^б
	1200		1,47 ± 0,40 ^б
Mg_{2-y}Al₄Si₅O₁₈ высокотемпературной модификации			
I	1200	811 ± 90	0,38 ± 0,80 ^а
	1225		1,23 ± 0,09 ^а
	1250		3,42 ± 0,90 ^а
C(I)	1100	759 ± 90	0,06 ± 0,03 ^а
	1150		0,54 ± 0,02 ^а
	1200		4,80 ± 1,00 ^а
M-1	1100	331 ± 60	0,50 ± 0,25 ^б
	1150		3,78 ± 0,80 ^б
	1200		4,20 ± 0,80 ^б
F-1	1200	1040 ± 75	0,20 ± 0,09 ^а
	1225		1,13 ± 0,05 ^а
	1250		3,00 ± 0,35 ^а

Примечание – а) Величины $K_{А\alpha}$; б) Величины $K_{АГ\beta}$

Увеличение значений констант скоростей процессов образования алюминатов и алюмосиликатов является подтверждением интенсификации реакций фазообразования в модифицированных исследуемых системах по сравнению с исходной системой $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Керамические материалы, образующиеся с большей скоростью, обладают лучшим комплексом физико-химических свойств.

В пятой главе представлены результаты комплексных исследований модифицированных систем $(2-x)MgO \cdot xЭО(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и $ZnO \cdot CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ с использованием методов количественного и качественного РФА и ДСК. Методом ДСК определены тепловые эффекты процессов фазообразования $Mg_{2-y}Al_4Si_5O_{18}$ и $Mg_{1-x}Al_2O_4$ (ΔH°_T), позволившие рассчитать отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов ($\Delta H^{\circ}_{f,298}$), представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Сводная таблица расчетных значений стандартных теплот образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов

Формула соединения	Расчетное значение стандартной теплоты образования, $-\Delta H^{\circ}_{f, 298}$, кДж/моль	Литературные данные $-\Delta H^{\circ}_{f, 298}$, кДж/моль
$MgAl_2O_4$	2486	2313,0 ± 2,1
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (кордиерит)	8907 ± 37	9117,0 ± 23,0
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (индиалит)	9652	–
$Mg_{0,5}Mn_{0,5}Al_2O_4$	2259	–
$Mg_{0,75}Fe_{0,25}Al_2O_4$	2209	–
$Mg_{1,12}Mn_{0,88}Al_4Si_5O_{18}$ (высокотемпературный)	9065	–
$Mg_{1,51}Fe_{0,49}Al_4Si_5O_{18}$ (низкотемпературный)	9909	–
$Mg_{1,51}Fe_{0,49}Al_4Si_5O_{18}$ (высокотемпературный)	10620	–
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	5135	–
$Fe_2Al_4Si_5O_{18}$	9218	–
$Mg_{0,87}Cu_{0,13}Al_2O_4$	2348	–
$Mg_{0,5}Cu_{0,5}Al_2O_4$	2301	–
$Mg_{0,55}Zn_{0,45}Al_2O_4$	2089	–
$Cu_{0,52}Zn_{0,48}Al_2O_4$	1844	–

Установлена взаимосвязь между значениями стандартных теплот образования алюминатов и алюмосиликатов и природой модифицирующих оксидов. По мере усиления амфотерных свойств модифицирующих оксидов, образующих алюминаты, увеличиваются абсолютные значения их стандартных теплот образования. Для $FeAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$ значения $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ равны –2018, –2029, –2074 кДж/моль соответственно. Экзотермичность образования соединений алюмосиликатного ряда, содержащих оксиды MnO, FeO (менее основной природы по сравнению с оксидом MgO), повлечается, что позволяет считать образование твердых растворов алюмосиликатов $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ по сравнению с образованием $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ энергетически более предпочтительным. Значения $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ твердых растворов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ (Э – Mn (II), Fe (II)) свидетельствуют об их энергетической устойчивости по отношению к простым веществам. Процессы образования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ (Э – Mn (II), Fe (II)) в системах, модифицированных MnO и FeO, сопровождаются выделением меньшего количества теплоты ($\Delta H^{\circ}_T = -(7,15-8,50)$ кДж) по сравнению с процессами образования твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ и $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ ($\Delta H^{\circ}_T = -(10,31-13,03)$ кДж). Меньшая энергетическая устойчивость образующихся продуктов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ (Э – Mn (II), Fe (II)) по отношению к простым веществам в условиях синтеза обуславливает их дальнейшее взаимодействие с образованием твердых растворов алюмосиликатов $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$. Установлено соотношение между термодинамическими и кинетическими характеристиками реакций фазообразования в модифицированных маг-

ний альюмосиликатных системах.

В шестой главе представлены результаты изучения характеристик керамических материалов, определяющих 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 ($\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$). Для измерения указанных характеристик использовались методики, описанные в главе 2. Установлено, что ТКЛР модифицированных керамических композиций $(0,7-2,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ уменьшается по ряду модифицирующих оксидов $\text{ZnO} - \text{FeO} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{MnO}$, а цинк- и марганецсодержащие композиции имеют более высокое $((0,7-2,4) \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см})$ по сравнению с кордиеритом $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($3,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) удельное объемное электрическое сопротивление. Снижение ТКЛР керамических композиций можно объяснить большей степенью ковалентности связи в оксидах ZnO , FeO и MnO по сравнению с оксидом магния MgO . Увеличение ТКЛР образцов серий С и CZ (ковалентность связи $\text{Cu}-\text{O}$ также больше ковалентности связи $\text{Mg}-\text{O}$), вероятно, объясняется более существенным влиянием на него строения кристаллической решетки образующегося алюмината меди (II). Повышение удельного объемного электрического сопротивления можно объяснить снижением подвижности примесных и собственных ионов проводимости, что может быть связано с особой стабильностью nd^5 и nd^{10} -конфигураций ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} .

Электросопротивление образцов материалов, содержащих в своем составе оксиды железа и меди (II), находится в пределах значений характеристик материала исходного состава I и оказывается несколько меньшим по сравнению с другими образцами, но температура их синтеза на $200-350^\circ\text{C}$ ниже. С одной стороны, это можно объяснить менее энергетически устойчивым строением внешней электронной оболочки соответствующих ионов по сравнению с ионами марганца и цинка, а, с другой стороны, возможным образованием свободных электронов в результате процессов взаимных превращений: $\text{Cu}^{+2} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}$ и $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ в образцах материалов серий С, CZ, С(1) и F. Все исследуемые материалы, полученные в интервале температур обжига ($1050-1200^\circ\text{C}$), имеют механическую прочность в $1,5-2,1$ раза выше по сравнению с исходным составом I. Результаты измерения механической прочности исследуемых образцов подтверждаются исследованиями их микроструктуры.

В седьмой главе изложены результаты исследования влияния состава, механической и термической обработки исходных сырьевых компонентов на процессы фазообразования и свойства керамических материалов состава $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Анализ значений физико-химических, тепло- и электрофизических характеристик синтезированных материалов с использованием метода математической статистики позволил установить, что материалы, полученные обжигом этого состава, обладают оптимальным набором свойств для целевого использования в качестве термостойкой электроизоляционной керамики в сравнении со всеми синтезированными и изученными материалами.

Керамические материалы указанного состава синтезировали из природных

минеральных компонентов (серия Z), из химически чистых соединений (серия ZCH) и с использованием цинксодержащего компонента $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ (серия ZC). Установлено, что состав и предварительная обработка исходных сырьевых материалов (образцы серии ZM), влияют лишь на кинетику процессов фазообразования и спекания в системе с сохранением общего положительного характера модифицирующего действия оксида цинка. Температуры фазообразования и спекания материалов серии ZCH повышаются до 1300–1400°C из-за отсутствия легкоплавких примесных компонентов в химически чистых исходных веществах. По этой же причине материалы, синтезированные из химически чистых веществ при указанных температурах, характеризуются более высокими значениями электросопротивления.

Установлено, что образование алюмината ZnAl_2O_4 в системе $2\text{ZnO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ при использовании различных цинксодержащих компонентов в исходной реакционной смеси происходит в соответствии с кинетической моделью Гинстлинга-Брунштейна. Высокая степень дефектности и неупорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке оксида цинка, полученного при разложении $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, приводит к увеличению скорости образования алюмината при замене в составе реакционной смеси $2\text{ZnO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ оксида ZnO на его гидроксокарбонат (серия ZC-4). Процесс фазообразования алюмината цинка ($\Delta H_f^{298} = -2091 \pm 17$ кДж/моль), протекающий в реакционной смеси состава ZC-4, характеризуется меньшей величиной энергии активации в интервале 1100–1200°C ($E_A = 227 \pm 2$ кДж/моль), выделением значительно большего количества теплоты ($\Delta H_r = -108,80$ кДж), чем в реакционной смеси состава Z-4 ($E_A = 272 \pm 13$ кДж/моль, $\Delta H_r = -13,11$ кДж), и приводит к образованию материала с лучшим комплексом физико-механических, тепло- и электрофизических свойств. Предварительная термическая и механическая обработка реакционных смесей приводит к значительному повышению степени превращения и снижению энергии активации ($E_A = 35 \pm 10$ кДж/моль) в ходе процесса фазообразования алюмината цинка без изменения качественного состава продуктов взаимодействия. При более низких температурах изотермического обжига (1000–1050°C) образуются кристаллы цинковой шпинели с более совершенной структурой, что подтверждается данными методов СЭМ и РФА, основные характеристики материала улучшаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Впервые синтезировано 29 алумосиликатных систем состава $(2-X)\text{MgO}\cdot X\text{ЭO}(\text{Э}_2\text{O})\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ $0 < X < 2$, где Э – Mn (II), Fe (II), Cu (I, II), Zn при частичном или полном эквимолекулярном замещении оксида магния в составе, соответствующем стехиометрическому составу кордиерита $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, оксидами различной природы MnO, FeO, Cu_2O , CuO и ZnO. Установлено интенсифицирующее влияние модифицирующих (замещающих) MgO добавок на процессы образования керамических материалов состава $(2-X)\text{MgO}\cdot X\text{ЭO}(\text{Э}_2\text{O})\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$,

подтверждающееся снижением температуры обжига, при которой происходит максимальная усадка исследуемого материала, на 100–200°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 %, открытая пористость уменьшается на 77–90 % по сравнению с кордиеритом [2, 8, 14, 15, 21, 26–29].

2. Методами комплексного термического, рентгенофазового анализом, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с системой EDX элементного анализа впервые проведено системное исследование процессов фазообразования, происходящих при обжиге реакционных смесей $(2-X)MgO \cdot XЭO(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Установлены основные закономерности изменения структуры и фазового состава в процессе их обжига, а также взаимосвязь между кислотно-основной природой замещающих MgO оксидов и составом образующихся соединений, что может быть использовано в качестве критерия при выборе модифицирующих (замещающих MgO) оксидов для производства керамики на основе магнийалюмосиликатной системы. В системах, модифицированных оксидами меди (II) и цинка, имеющими амфотерную природу, основными продуктами, образующимися в процессе обжига, являются соединения типа «шпинелей» – твердые растворы $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ ($0,25 < x < 0,75$), Э – Cu (II), Zn. В железо- и марганецсодержащих системах, модифицированных оксидами, имеющими основную природу, образуются твердые растворы алюмосиликатного ряда, рентгенографически близкие высоко- и низкотемпературным модификациям алюмосиликата магния, $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$), где Э – Mn (II), Fe (II) [1, 2, 11, 12, 18, 25, 26].

3. Впервые проведено изучение кинетики процессов фазообразования алуминатов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ и алюмосиликатов $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ низко- и высокотемпературной модификации, протекающих в исследованных системах $(2-X)MgO \cdot XЭO(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, в зависимости от их состава. На основании полученных данных предложены уравнения происходящих процессов. Определены константы кинетических уравнений и энергии активации процессов образования $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$, подтверждающие интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов и позволяющие установить, что образование $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ в системах модифицированных оксидами элементов основной природы (Mn и Fe) происходит с большей скоростью по сравнению с системами, модифицированными оксидами амфотерной природы, что может быть использовано в качестве критерия при производстве керамики. Установлено адекватное соответствие механизмов лимитирующих стадий и кинетики процессов фазообразования в исследуемых модифицированных системах $(2-X)MgO \cdot XЭO(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ кинетическим моделям диффузионного взаимодействия Гинстлинга-Брунштейна, анти-Гинстлинга-Брунштейна и анти-Яндера, что позволило обосновать механизм физико-химического взаимодействия твердых частиц в процессах фазообразования. Установлена корреляция между значениями энергии активации процессов фазообразования в системах

$(2-X)MgO \cdot XЭO(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и физико-химическими свойствами керамических материалов (водопоглощение, кажущаяся плотность и открытая пористость): чем ниже значение энергии активации, тем лучше физико-химические характеристики керамических материалов [5, 7, 9, 11, 12, 16, 19, 24].

4. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определены величины тепловых эффектов процессов фазообразования $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ в системах $(2-X)MgO \cdot XЭO(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. С их использованием рассчитаны стандартные теплоты образования $\Delta H^o_{f, 298}$ твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ и алумосиликатов $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$, отсутствующие в литературе, свидетельствующие о том, что образование $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$ по сравнению с $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ энергетически более предпочтительно, что подтверждает интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов на процессы фазообразования. Значения ΔH^o_T процессов образования твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ ($Э - Mn(II), Fe(III)$) меньше по абсолютной величине по сравнению со значениями ΔH^o_T процессов образования твердых растворов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ ($Э - Cu(II), Zn$). Меньшая энергетическая устойчивость $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ ($Э - Mn(II), Fe(III)$) по отношению к простым веществам в условиях синтеза обуславливает их дальнейшее взаимодействие с образованием твердых растворов алумосиликатов $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$. Увеличение абсолютного значения $\Delta H^o_{f, 298}$ соединений, образующихся в системах $(2-X)MgO \cdot XЭO(Э_2O) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, сопровождается улучшением физико-химических характеристик керамических материалов [9–12, 20].

5. Измерены температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), удельное объемное электрическое сопротивление, прочность при изгибе и сжатии синтезированных материалов. Установлена их зависимость от природы и количества модифицирующих оксидов в составе реакционной смеси. Указанные характеристики улучшаются по сравнению с немодифицированным составом $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ следующим образом: ТКЛР при $100^\circ C$ уменьшается на 27–30 %, удельное объемное электрическое сопротивление при $100^\circ C$ увеличивается в 30–35 раз, прочность при изгибе увеличивается на 17–83 %. Анализ основных характеристик исследованных процессов (энергий активации процессов фазообразования и стандартных теплот образования $\Delta H^o_{f, 298}$ твердых растворов алюминатов $Mg_{1-x}Э_xAl_2O_4$ и алумосиликатов $Mg_{2-y}Э_yAl_4Si_5O_{18}$), а также установленное улучшение свойств синтезированных материалов в сочетании с уменьшением энергоемкости их производства позволили сделать вывод о целесообразности использования оксидов ZnO , FeO и MnO для модифицирования состава $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ с целью получения термостойкой и электроизоляционной керамики [1, 2, 17, 23, 30].

6. Определено влияние состава, предварительной механической и термической обработки исходной реакционной смеси на степень и скорость превращения в ходе процессов фазообразования на примере системы $(2-X)MgO \cdot XZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, наиболее перспективной по свойствам для использования в промышленности. Установлено, что замена оксида цинка на его гидро-

ксокарбонат в составе исходной реакционной смеси за счет увеличения реакционной способности ZnO в момент выделения из $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ приводит к увеличению скорости и уменьшению энергии активации процесса образования ZnAl_2O_4 на 16%. Процесс фазообразования алюмината цинка ($\Delta H^{\circ}_{f, 298} = -2091 \pm 17$ кДж/моль) в смеси состава ZC-4 характеризуется меньшей величиной энергии активации ($E_A = 227 \pm 2$ кДж/моль) и выделением значительно большего количества теплоты ($\Delta H^{\circ}_{T=}$ = -108,80 кДж), чем в реакционной смеси состава Z-4 ($E_A = 272 \pm 13$ кДж/моль, $\Delta H^{\circ}_{T=}$ = -13,11 кДж). Предварительная термическая и механическая обработка реакционных смесей способствует повышению степени превращения в ходе процессов фазообразования цинковой шпинели ZnAl_2O_4 на 30–60 % при выдержке в течение от 0,5 до 1 часа при 1000–1050°C. При этом прочностные, тепло- и электрофизические характеристики керамического материала улучшаются следующим образом: ТКЛР при 400°C уменьшается на 41,1 %, удельное объемное электрическое сопротивление при 600°C увеличивается на 19 %, прочность при изгибе увеличивается на 28 % [3–7, 13, 16, 22, 24].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные результаты диссертационной работы вносят вклад в развитие теории современного материаловедения, имеют практическую значимость и представляют интерес для предприятий машиностроительной, электронной, химической и других отраслей промышленности, связанных с производством и использованием термостойких электроизоляционных материалов для термо- и электроизоляции печей в литейных, термических и кузнечных цехах.

Улучшение физико-химических, механических, тепло- и электрофизических свойств исследованных материалов по сравнению с кордиеритом позволило установить принципиальную возможность использования оксидов ZnO, MnO и FeO в качестве модифицирующих и замещающих компонентов магнезиально-силикатной системы, а также считать, что использование конструкционных материалов на основе исследованных систем вместо кордиерита в современных установках (индукторах, печах сопротивления, плазмотронах и др.) будет более эффективным в условиях одновременного воздействия электрических полей и резких температурных перепадов [30]. При производстве и использовании разработанных материалов возможно обеспечение экономии материальных и энергетических затрат за счет активизации процессов спекания, частичного применения отечественного сырья. Для их получения не требуется дополнительное оборудование, так как изменения в технологии производства керамических материалов касаются только составов.

Внедрение термостойких электроизоляционных керамических изделий, полученных на основе составов, разработанных на базе теоретических и практических положений настоящей работы, осуществлено на филиале РУП «Гомсельмаш» «Гомельский завод самоходных комбайнов», что позволило сократить импорт керамических изделий электротехнического назначения.

Результаты исследований могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений химического и химико-технологического профиля.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах и сборниках трудов

1. Салычиц, О.И. Синтез термостойких керамических материалов на основе системы $MgO (ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ / О.И. Салычиц, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 91–94.
2. Салычиц, О.И. Влияние оксидов железа (II) и стронция на структуру и свойства магнийаломосиликатной керамики / О.И. Салычиц, Е.М. Дятлова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 104–107.
3. Салычиц, О.И. Свойства материала, синтезированного на основе кордиерита и модифицированного оксидом цинка / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007, – № 3. – С. 3–8.
4. Салычиц, О.И. Влияние состава исходного сырья на свойства и структуру кордиеритовой керамики, модифицированной оксидом цинка / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – Минск, 2007. – Вып. XV. – С. 73–76.
5. Салычиц, О.И. Кинетика образования цинковой шпинели в системе $ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 10–14.
6. Салычиц, О.И. Фазовый состав, структура и свойства материалов на основе системы $MgO (ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова, Е.М. Дятлова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008, – № 8. – С. 3–7.
7. Салычиц, О.И. Кинетика фазообразования в системе $MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$ / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол. Т.Н. Воробьева [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 38–43.
8. Салычиц, О.И. Температурный коэффициент линейного расширения керамических материалов, образующихся в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, модифицированной оксидами MnO , FeO , C_2O , CuO и ZnO , при нагревании / О. И.Салычиц, С. Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – Минск, 2009. – Вып. XVII. – С. 12–16.
9. Салычиц, О.И. Кинетические характеристики и тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алумосиликатов в системах $MgO (MnO, FeO, CuO, Cu_2O, ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. – Минск, 2010. – Вып. XVIII. – С. 41–46.
10. Салычиц, О.И. Тепловые эффекты реакций фазообразования твердых растворов алюминатов и алумосиликатов в системах $MgO(MnO, FeO, CuO, ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$ / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 4. – С. 9–14.
11. Салычиц, О.И. Комплексное исследование процессов образования кера-

мических материалов состава $1.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{RO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ [R = Mn(II), Fe(II), Cu(II), Zn] / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, Вып. 5. – С. 711–718.

12. Salychits, O.I. (2 - x) $\text{MgO}\cdot x(\text{MnO}, \text{FeO})\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ (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.

13. Салычиц, О.И. Влияние механической и термической обработки реакционных смесей $2\text{ZnO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ на фазовый состав, свойства и кинетику процессов образования керамических материалов / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // Труды БГТУ. – Минск, 2011. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 24–29.

Материалы конференций

14. Салычиц, О.И. Электроизоляционный керамический материал для высокотемпературных установок / О.И. Салычиц // 56-я студенческая научно-техническая конференция: материалы докл., г. Минск, 1–16 апр. 2005 г.: в 2 ч. / Бел. гос. технол. ун-т; редкол.: М.И. Кулак [и др.]. – Минск, 2005. – Ч.2. – С. 198–199.

15. Салычиц, О.И. Влияние оксидов цинка и железа на структуру и свойства магнийалюмосиликатной керамики / О.И. Салычиц // Новые материалы и технологии их обработки: материалы 6 респ. студ. науч.-технич. конф., Минск, 21 – 22 апр. 2005 г. / Бел. Нац. техн. ун-т; редкол.: Н.И. Иваницкий [и др.]. – Минск, 2005. – С. 224–226.

16. Salychits, O. Kinetics of phases formation in system $\text{MgO}(\text{ZnO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / O. Salychits, S. Orekhova // Sviridov Readings-2008: book of abstract of 4-th international conference on Chemistry and Chemical Education, Minsk, 8–10 apr. 2008 / Bel. St. University; editboard.: T.N. Vorobyova [and oth.]. – Minsk, 2008. – P. 28.

17. Салычиц, О.И. Материалы, полученные на основе систем $\text{MgO}(\text{MnO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MgO}(\text{Cu}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / О.И. Салычиц // Инженерно-педагогическое образование в 21 веке: материалы IV Респ. науч.-практ. конф. молодых уч. и студ., г. Минск, 17–18 апр. 2008 г.: в 2 ч. / Бел. нац. техн. ун-т; редкол.: С.А. Иващенко [и др.]. – Минск, 2008. – Ч.2. – С. 108–111.

18. Салычиц, О.И. Влияние модифицирующих добавок оксидов 3d-элементов на свойства магниевого алюмосиликата $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ / О.И. Салычиц // Научный потенциал студенчества – будущему России: материалы II Междунар. науч. студ. конф., Ставрополь, 18–19 апр. 2008.: в 3 т. / Северо-Кавказ. гос. техн. ун-т. – Ставрополь, 2008. – Т. 3. – 180 с. – Режим доступа: <http://science.ncstu.ru/conf/past/2008/stud/chem.pdf>. – Дата доступа: 01.05.2008.

19. Салычиц, О.И. Кинетика образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системе $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, модифицированной оксидами некоторых 3d-элементов / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // «Молодежь и наука: реальность и будущее»: материалы II Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и моло-

дых уч., Невинномысск, РФ, 3 марта 2009: в 9 т. / Невин. ин-т экон., упр. и права; редкол.: В.А. Кузьмищев [и др.]. – Невинномысск, 2009. – Т.8. – С. 222–224.

20. Сальгиц, О.И. Закономерности фазообразования и свойства материалов, полученных на основе системы $MgO (MnO, FeO, ZnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ / О.И. Сальгиц, С.Е. Орехова // Энерго-и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VIII междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 29–30 окт. 2009 г.: в 2 ч. / НИЦПР НАН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2010. – Ч.2. – С. 118–125.

Тезисы докладов

21. Сальгиц, О.И. Электроизоляционные керамические материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения / О.И. Сальгиц // 58 науч.-техн. конф. студ., магистр. и асп.: сб. тез. докл., Ярославль, 15 апр. 2005 г. / Яросл. гос. техн. ун-т; редкол.: И.Г. Абрамов. – Ярославль, 2005. – С. 23.

22. Сальгиц, О.И. Магнийаломосиликатная керамика, модифицированная различными соединениями цинка / О.И. Сальгиц, С.Е. Орехова // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докл., Москва, 23–28 сент. 2007 г.: в 5 т. / РАН, Рос. хим. о-во им. Д.И. Менделеева; редкол.: Ю.С. Осипов [и др.]. – Москва, 2007. – Т. 2. – С. 497.

23. Сальгиц, О.И. Влияние модифицирующих добавок оксидов 3d-элементов на физические свойства керамики, синтезированной на основе кордиерита / О.И. Сальгиц // Наука и молодежь в начале нового столетия: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и молодых уч., Губкин, 10–11 апр. 2008.: в 3 ч. / Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г.Шухова; редкол.: Т.В. Абрамова [и др.]. – Губкин, 2008. – Ч.1. – С. 280–283.

24. Сальгиц, О.И. Кинетика образования $ZnAl_2O_4$ в системе $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ / О.И. Сальгиц, С.Е. Орехова // I Междунар. конф. студ., асп. и молодых уч. по химии и химической технологии: сб. тез. докл., Киев, 23–25 апр. 2008 / Нац. техн. Украины «КПИ»; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2008. – С. 228.

25. Сальгиц, О.И. Кордиеритовая керамика, модифицированная оксидами 3d-элементов / О.И. Сальгиц, С.Е. Орехова // Система управления экологической безопасностью: сб. тр. Второй заочной междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 22–23 мая 2008 г.: в 2 т. / Ур. гос. техн. ун-т; редкол.: Е.Р. Магарил [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – Т. 2. – С. 94–97.

26. Сальгиц, О.И. Термо- и электрофизические свойства композиций системы $MgO (MnO) - Al_2O_3 - SiO_2$ / О.И. Сальгиц, С.Е. Орехова // Научные технологии – 2008: тезисы докладов XII Междунар. науч.-техн. конф., Волгоград, РФ, 9–11 сент. 2008 г. / Волг. гос. техн. ун-т; редкол.: В.С. Тимофеев [и др.]. – Волгоград, 2008. – С.188.

27. Сальгиц, О.И. Влияние оксидов 3d-элементов на прочностные свойства керамики на основе $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ / О.И. Сальгиц, С.Е. Орехова, А.В. Дорожко //

Химия твердого тела и функциональные материалы-2008: тезисы докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, 21–24 окт. 2008 г. / Рос. акад. наук; редкол.: Г.П. Швейкин [и др.]. – Екатеринбург, 2008. – С. 311.

28. Салычиц, О.И. Прочностные свойства керамики, полученной на основе магнийаломосиликатной системы, модифицированной оксидами ZnO, MnO и FeO / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова, А.В. Дорожко // Наука и молодежь в начале нового столетия: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и молодых уч., Губкин, РФ, 9–10 апр. 2009 г.: в 3 ч. / Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г.Шухова; сост.: Т.В. Абрамова [и др.]. – Губкин, 2009. – Ч. 1. – С. 226–228.

29. Салычиц, О.И. Термостойкие электроизоляционные керамические материалы, полученные на основе систем MgO (MnO, FeO, ZnO) – Al₂O₃ – SiO₂ / О.И. Салычиц, С.Е. Орехова // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докл. 8-й междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 29–30 окт. 2009 г. / НИЦПР НАН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденюк [и др.]. – Гродно, 2009. – С. 223–224.

Патенты

30. Термостойкая электроизоляционная керамика: пат. 12848 Респ. Беларусь, МПК9 С 04 В 35/18 / С.Е. Орехова, Е.М. Дятлова, О.И. Салычиц; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20080770; заявл. 12.06.08; опубл. 28.02.10 // Афіцыйны бюл. / Нац. Центр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 1. – С. 88.

РЕЗЮМЕ

Салычиц Ольга Игоревна

Фазообразование в магнийалюмосиликатной системе, модифицированной оксидами металлов различной природы

Ключевые слова: модифицирование, оксиды марганца (II), железа (II), меди (I, II) и цинка, свойства керамических материалов, твердые растворы алюминатов, алюмосиликатов, фазообразование, структура, фазовый состав, кинетика, стандартные теплоты образования.

Целью работы было установление закономерностей процессов фазообразования при частичном и полном замещении оксида магния в составе магнийалюмосиликатной системы на оксиды MnO, FeO, Cu₂O, CuO, ZnO в зависимости от химической природы модифицирующих (замещающих) оксидов на основании кинетических характеристик и тепловых эффектов исследованных процессов. Впервые изучена кинетика процессов фазообразования в исследуемых системах и рассчитаны их энергии активации. Впервые определены тепловые эффекты процессов образования соединений в исследуемых системах и стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов. Определены физико-химические, тепло- и электрофизические свойства полученных керамических материалов в зависимости от параметров синтеза (температура термообработки и количество модифицирующей добавки). Исследовано влияние состава, термической и механической обработки смесей сырьевых компонентов на свойства, структуру и состав исследуемых материалов.

Для установления указанных закономерностей и соответствующих характеристик использовались методы определения физико-химических свойств керамики, применяемые в этой области исследований, методы комплексного исследования структуры, фазового состава и процессов фазообразования: качественный и количественный рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker и установка ДРОН-3), комплексный термический анализ (ДТА, ДТГ, ТГ), ИК-спектроскопия (ИК Фурье-спектрометр «Nexus» фирмы «Тетра»), сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного EDX элементного анализа марки JED-2201 JEOL), дифференциальная сканирующая калориметрия (дифференциальный сканирующий калориметр TGA/DSC 1 HT/319 системы STAR^c компании METTLER TOLEDO).

Область применения полученных результатов: химическая и другие отрасли промышленности, связанные с производством и использованием термостойких, электроизоляционных материалов, учебный процесс высшей школы.

Фазаўтварэнне ў магнійалюмасілікатнай сістэме, мадыфікаванай аксідамі металаў рознай прыроды

Ключавыя словы: мадыфікаванне, аксіды марганцу (II), жалеза (II), медзі (I, II) і цынку, уласцівасці керамічных матэрыялаў, фазаўтварэнне, цвёрдыя растворы алюмінатаў і алюмасілікатаў, структура, фазавы састаў, кінетыка, стандартныя цяплоты ўтварэння.

Мэтай дысертацыйнай работы было ўстанаўленне заканамернасцяў працэсаў фазаўтварэння пры частковым і поўным замяшчэнні аксиду магнію ў саставе магнійалюмасілікатнай сістэмы аксідамі MnO , FeO , Cu_2O , CuO , ZnO ў залежнасці ад хімічнай прыроды замяшчальных аксідаў-мадыфікатараў на падставе кінетычных характарыстык і цеплавых эфектаў даследаваных працэсаў. Упершыню вывучана кінетыка працэсаў фазаўтварэння ў даследуемых сістэмах і разлічаны іх энергіі актывацыі. Упершыню вызначаны цеплавыя эфекты працэсаў утварэння злучэнняў у даследуемых сістэмах і стандартныя цяплоты ўтварэння цвёрдых раствораў алюмінатаў і алюмасілікатаў. Вызначаны фізіка-хімічныя, цепла- і электрафізічныя ўласцівасці атрыманых керамічных матэрыялаў у залежнасці ад параметраў сінтэзу (тэмпература тэрмаапрацоўкі і колькасць дабаўкі-мадыфікатара). Даследаваны ўплыў саставу, тэрмічнай і механічнай апрацоўкі сумесяў сыравінных кампанентаў на ўласцівасці, структуру і састаў даследаваных матэрыялаў.

У мэтах устанаўлення названых заканамернасцей і адпаведных характарыстык выкарыстоўваліся метады вызначэння фізіка-хімічных уласцівасцей керамікі, якія прымяняюцца ў гэтай галіне даследаванняў, метады комплекснага даследавання структуры, фазовага саставу і працэсаў фазаўтварэння: якасны і колькасны рэнтгенафазавы аналіз (рэнтгенафазавы дыфрактометр D8 Advance фірмы Bruker і ўстаноўка ДРОН-3), комплексны тэрмічны аналіз (ДТА, ДТГ, ТГ), ІЧ-спектраскапія (ІЧ-Фур'е спектрометр «Nexus» фірмы «Thermo»), сканіруючая электронная мікраскапія (сканіруючы электронны мікраскоп JSM-5610 LV з сістэмай электронназондавага энергадысперсійнага рэнтгенафлюарэсцэнтнага EDX элементнага аналізу маркі JEO-2201 JEOL), дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя (дыферэнцыяльны сканіруючы каларыметр TGA/DSC 1 HT/319 сістэмы STAR^e кампаніі METTLER TOLEDO).

Галіна прымянення атрыманых вынікаў: хімічная і іншыя галіны прамысловасці, звязаныя з вытворчасцю і выкарыстаннем тэрмаўстойлівых электраізаляцыйных матэрыялаў, вучэбны працэс вышэйшай школы.

SUMMARY

Salytchits Olga Igorevna

Phase formation in the magnesiumalumasilicates system modified by metal oxides of different nature

Keywords: modification, manganese oxide (II), iron oxide (II), copper oxide (I, II), zinc oxide, properties of the ceramic materials, hard solutions of aluminates and alumosilicates, phase formation, structure, phase composition, kinetics, standard heats of formation.

The aim of the dissertation work was to establish the general laws of the processes of phase formation, obtained as a result of partial and full equimolecular replacement of MgO in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ on MnO, FeO, Cu_2O , CuO, ZnO, depending on the chemical nature of the modifying oxides from the kinetic characteristics and the thermal effects of the phase formation processes. Kinetics of processes of phase formation in the investigated systems are studied and the energy of activation of these processes are calculated for the first time. Thermal effects of the processes of compounds formation in the systems investigated and standard heats of formation of aluminates and alumosilicates hard solutions are determined for the first time. Physicochemical, thermo- and electrophysical properties of the obtained ceramic materials depending on conditions of synthesis (temperature of heat treatment (firing) and quantity of modifying additives) are determined. The influence of composition, heat and mechanical treatment of mixtures of the raw components on properties, structure and composition of the investigated materials are researched.

Methods of the determination of the physical-chemical properties of ceramics, which are used in the field of investigation, methods of complex investigation of structure, phase composition and processes of phase formation: qualitative and quantitative X-ray analysis (X-ray diffractometer D8 Advance (Bruker) and DRON-3), complex thermal analysis (DTA, DTG, TG), Infrared spectrometry (IR Fourier spectrometer «Nexus» (Terma)), scanning electronic microscopy (scanning electronic microscope JSM-5610 LV with the system of electron energy-dispersing X-rayfluorescent EDX element analysis JED-2201 JEOL), differential scanning calorimetry (differential scanning calorimeter TGA/DSC 1 HT/319 of STAR^o system (METTLER TOLEDO)) are used to establish of the general laws and corresponding characteristics.

Application area of obtained results: chemical and other branches of industry, which are connected with manufactory and application of heat-resistant, electro-insulating materials, educational process of higher school.

