

**ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
СОСТАВА
(2 – X) MgO·X(MnO, FeO, CuO, ZnO)·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0–2) И ПРОЦЕССЫ ИХ
ОБРАЗОВАНИЯ**

**(2 – X) MgO·X(MnO, FeO, CuO, ZnO)·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0–2) THERMORESISTANT
ELECTROINSULATING CERAMIC MATERIALS AND PROCESSES OF THEIR
FORMATION**

Салычиц О.И.

*Белорусский государственный технологический университет
[oliSa @list.ru](mailto:oliSa@list.ru)*

К материалам, получаемым из неорганических веществ и используемым в промышленности, относится керамика, в том числе керамика специального назначения – магниевый алюмосиликат Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (кордиерит), обладающий термостойкостью и электроизоляционными свойствами. Повышенная пористость, невысокие механическая прочность и плотность кордиеритовой керамики в сочетании с высокой энергоемкостью производства (температуры синтеза кордиерита 1350–1450°C) приводят к ограничению ее применения.

С целью улучшения свойств кордиерита проведен синтез магнийалюмосиликатных систем (2–X)MgO·XRO·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0; 0,5; 1; 1,5), полученных в результате постепенной эквимолекулярной замены MgO в составе Mg₂Al₄Si₅O₁₈ на оксиды переходных металлов RO (R–Mn (II), Fe (II), Cu (II) и Zn) вплоть до полного замещения MgO в магнийалюмосиликатной системе. По классификации, принятой при изучении керамических материалов оксиды железа (II) и марганца (II) относятся к оксидам основной природы, а оксиды меди (II) и цинка – к оксидам амфотерной природы.

Целью работы было определение закономерностей процессов фазообразования в модифицированных магнийалюмосиликатных системах (2–X)MgO·XRO·2Al₂O₃·5SiO₂, 0 < X < 2 (R – Mn (II), Fe (II), Cu (II), Zn), их кинетических закономерностей и тепловых эффектов, а также зависимости свойств кордиеритоподобных керамических материалов от природы модифицирующих оксидов.

Физико-химические свойства (водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность, предел механической прочности на изгиб и сжатие), температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) синтезированных материалов определяли по методикам, утвержденным в области исследования керамики. Комплексное исследование структуры, фазового состава и процессов фазообразования проводилось методами рентгенофазового анализа (РФА), комплексного термического анализа, ИК-спектрокопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием химического анализа (EDX) системы JED–2201 JEOL, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

При изучении спекаемости керамических масс критериальными характеристиками являются огневая усадка, водопоглощение, открытая пористость и кажущаяся плотность. Результаты определения указанных характеристик синтезированных материалов позволили установить их зависимость от количества модифицирующей добавки, температуры обжига и температуры измерения. Установлено интенсифицирующее влияние всех модифицирующих добавок на степень спекания всех исследованных материалов. Интервал температур обжига (°C), характеризующийся максимумом усадочных явлений, возрастает в ряду модифицирующих оксидов слева направо: MnO (1000–1100) → FeO(1100–1150) → ZnO (1100–1200). Установленная закономерность удовлетворительно выполняется для всех исследуемых критериальных характеристик спекания (водопоглощение, кажущаяся плотность).

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии с использованием данных EDX химического анализа системы JED-2201 JEOL установлены закономерности процессов фазообразования, происходящих при обжиге смесей $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, в зависимости от природы модифицирующих (замещающих) оксидов. В системах модифицированных оксидами элементов основной природы (MnO и FeO), образуются твердые растворы алюмосиликатного ряда $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) с кольцевым строением кремнийкислородного радикала, рентгенографически близкие высоко- и низкотемпературным модификациям алюмосиликата магния $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами амфотерной природы (ZnO и CuO), характеризуется присутствием силикатов и твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,25 < x < 0,75$).

Изучение кинетики фазообразования в реакционных смесях состава $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, проводилось методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) в изотермических условиях. Изотермический обжиг образцов проводили в электрической печи SNOL 7,2 / 1300 с программным управлением при температурах от 900 до 1350 °С с шагом 50 °С в течение от получаса до 3,0 ч через каждые 30 минут. При определении скорости фазообразования методом РФА условия получения рентгенограмм для всех образцов были одинаковыми. Процесс фазообразования при всех температурах протекал в течение первых 30–45 мин, затем он замедлялся, постепенно приближаясь к завершению. Наибольшая скорость взаимодействия характерна для составов, модифицированных оксидами основной природы. Предложены уравнения процессов фазообразования $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ в системах $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

Экспериментально установлено соответствие закономерностей протекания реакций фазообразования в исследуемых системах кинетическим уравнениям анти-Гинтслинга-Броунштейна для твердых растворов алюминатов и соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной модификации и анти-Яндера для твердых растворов алюмосиликатов высокотемпературной модификации. Установленное соответствие позволяет считать возможным применение диффузионной модели для описания механизмов лимитирующих стадий процессов фазообразования в них. В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием выбранных кинетических моделей получены значения констант кинетических уравнений (K) и энергий активации (E_A) процессов образования $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Интенсификация реакций фазообразования в модифицированных системах подтверждается увеличением значений констант скоростей процессов образования $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ по сравнению с исходной немодифицированной системой. Первичным компонентом твердого раствора во всех исследуемых системах является алюминат RAl_2O_4 .

Методом ДСК определены тепловые эффекты процессов фазообразования $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (ΔH°_T), позволившие рассчитать отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов ($\Delta H^\circ_{f, 298}$). Полученные данные позволили установить взаимосвязь между значениями стандартных теплот образования алюминатов $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и алюмосиликатов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и природой модифицирующих оксидов. По мере нарастания амфотерных свойств оксидов, образующих алюминаты, увеличиваются абсолютные значения их стандартных теплот образования (значения $\Delta H^\circ_{f, 298}$ для FeAl_2O_4 , CuAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 соответственно – 2018; – 2029; – 2074 кДж/моль). Экзотермичность образования соединений алюмосиликатного ряда, содержащих оксиды MnO, FeO (менее основной природы по сравнению с оксидом MgO) повышается, что позволяет считать образование твердых растворов алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ по сравнению с образованием $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ энергетически более предпочтительным. Значения $\Delta H^\circ_{f, 298}$ твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (R – Mn (II), Fe (II)) свидетельствуют об их энергетической устойчивости по отношению к простым веществам, однако процессы образования твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (R – Mn (II), Fe (II)) в исследуемых системах сопровождаются выделением меньшего количества

теплоты по сравнению с процессами образования твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ и $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$. Это позволяет считать, что меньшая энергетическая устойчивость образующихся продуктов $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $Mg_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ обуславливает в условиях синтеза их дальнейшее взаимодействие с образованием твердых растворов алюмосиликатов $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$.

По результатам высокотемпературных калориметрических исследований установлен характер взаимосвязи термодинамических и кинетических параметров процессов фазообразования в модифицированных магнийалюмосиликатных системах. Для малоэкзотермических процессов фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов низкотемпературной модификации характерна прямая пропорциональная зависимость между тепловым эффектом и энергией активации исследуемого процесса. Для процессов фазообразования алюмосиликатов высокотемпературной модификации, протекающих при более высоких температурах и сопровождающихся выделением большого количества теплоты, установлено уменьшение энергии активации процесса при увеличении абсолютной величины его теплового эффекта.

Установлено, что ТКЛР модифицированных керамических композиций уменьшается по ряду модифицирующих оксидов $ZnO - FeO - MnO$, а цинк- и марганецсодержащие композиции имеют более высокое $((0,3-3,5) \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см})$ по сравнению с кордиеритом $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ($3,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) удельное объемное электрическое сопротивление. Снижение ТКЛР керамических композиций обусловлено большей степенью ковалентности связи в оксидах ZnO , FeO и MnO по сравнению с MgO , что объясняется усилением поляризационных процессов, обусловленных электронной структурой атомов Zn , Fe и Mn . Ковалентность связи $Cu-O$ больше ковалентности связи $Mg-O$. Однако в случае образцов, модифицированных оксидом меди, вероятно, более существенное влияние на ТКЛР оказывает строение кристаллической решетки материала (образующегося твердого раствора $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$). Большие размеры ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} по сравнению с ионом Mg^{2+} и строение внешних электронных оболочек способствуют снижению подвижности примесных и собственных ионов проводимости, что может быть связано с особой энергетической устойчивостью nd^5 и nd^{10} - конфигураций, соответствующих половинному и полному заполнению d -орбитали. Электросопротивление образцов материалов, содержащих в своем составе оксиды железа и меди (II), оказывается несколько меньшим по сравнению с другими образцами. 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: $Cu^{+2} \leftrightarrow Cu^+$ и $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$ в образцах материалов, модифицированных оксидами меди (II) и железа (II).

Установлено улучшение физико-химических, тепло- и электрофизических (температурный коэффициент линейного расширения $(0,7-2,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; удельное объемное электросопротивление $(0,3-3,5) \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) свойств керамических материалов состава $(2-X)MgO \cdot XRO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($R - Mn$ (II), Fe (II), Zn) по сравнению с используемым в настоящее время аналогом $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (кордиерит). Все исследуемые материалы, полученные в интервале температур обжига ($1050-1200^\circ\text{C}$) имеют механическую прочность на изгиб $60,0-91,5 \text{ МПа}$, что в $1,2-2,1$ раза превышает механическую прочность алюмосиликата магния.

Проведенные комплексные исследования позволили установить интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов на процессы фазообразования в системах $(2-X)MgO \cdot XRO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($R - Mn$ (II), Fe (II) и Zn), приводящее к снижению температуры синтеза керамических материалов на $100-250^\circ\text{C}$. Анализ основных характеристик исследованных процессов (энергий активации процессов образования и стандартных теплот образования ΔH_f° , $_{298}$ твердых растворов $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$), а также установленное улучшение свойств синтезированных материалов в сочетании с уменьшением энергоемкости их производства позволяют сделать вывод о

целесообразности использования оксидов ZnO, FeO, MnO [Патент РБ № 12848 // Б.И. № 1. 2010. С. 88.] для модифицирования системы $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ с целью получения термостойкой электроизоляционной керамики и снижения энерго- и ресурсоемкости ее производства по сравнению с применяемыми в настоящее время аналогами (кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$).