

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. Г. АВЕТИКОВ

ТЕРМОСТОЙКАЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННАЯ КЕРАМИКА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 21 VII 1947)

Большое значение для применения в электроизоляционной высоковольтной и радиотехнике представляют керамические материалы с плотным (спекшимся) черепком, хорошо противостоящие резким термическим шокам.

Наиболее распространенные у нас керамические электроизоляционные материалы, такие, как фарфор, стеатит, типа зинтер-корунда, на основе титановых соединений и другие, имеют коэффициент линейного расширения от $4,5$ до $9 \cdot 10^{-6}$ в пределах температур от 20 до 200°C и поэтому не обладают высокой устойчивостью к резким температурным перепадам.

Для улучшения термических свойств представляло интерес получение такого керамического черепка, линейное расширение которого не превышало бы $1,5 \cdot 10^{-6}$.

Нами изучалась возможность получения спекшегося черепка, состоящего в основном из кристаллического кордиерита ($2\text{MgO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Последний, по данным В. Кона (1), имеет весьма низкий коэффициент термического расширения — $0,53 \cdot 10^{-6}$.

Получение полностью спекшегося черепка, отвечающего стехиометрической формуле кордиерита, практически невозможно вследствие того, что переход таких масс от пористого черепка в расплав наступает в чрезвычайно коротком температурном интервале.

Расплавление кордиерита, наступающее при температуре 1450 — 1460°C , сопровождается диссоциацией его на муллит и стекло.

Не представляет особых затруднений получение высококордиеритовых черепков с пористой структурой, что и было достигнуто Ф. Зингером и В. Коном (2), О. Краузе и Э. Экель (3,4), Геллером и Инслей (1) и некоторыми другими исследователями. Указанные авторы констатировали, что реакции образования кордиерита протекают в твердом состоянии и что вследствие чрезвычайно короткого интервала спекания таких масс получение из них изделий со спекшимся черепком практически невозможно.

В целом ряде опубликованных работ по получению кордиеритовых черепков с удлинненным интервалом спекания не были достигнуты вполне удовлетворительные результаты (5-7). В некоторых из них авторы (8) приходят к противоречивым выводам о влиянии ZrO_2 на расширение интервала спекания масс. Л. Тисс (9) получал спекшиеся остеклованные с поверхности кордиеритовые черепки, для чего вводил в массу ряд флюсующих добавок.

Мы изучали возможность получения спекшегося черепка с высоким содержанием кордиерита и пытались достичь такого диапазона

спекания массы, который позволил бы вырабатывать изделия промышленным путем.

Для пористых кордиеритовых черепков максимальное развитие кристаллической фазы было нами получено при температурах обжига от 1350 до 1435° С.

Для получения спекшегося черепка мы вводили в исходную кордиеритовую шихту, состоящую из талька, глины и глинозема, различные добавки в качестве четвертого компонента шихты, которые, взаимодействуя с другими составными частями массы в указанном температурном интервале, могли бы образовать достаточное количество жидкой фазы, необходимое для полного спекания черепка.

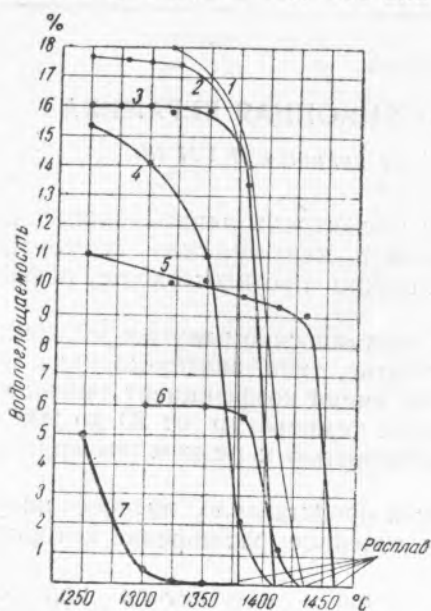


Рис. 1. Спексаемость кордиеритовых масс с флюсующими добавками. Цифрами в скобках обозначено процентное содержание добавки в кордиеритовой шихте. 1 — ZrO_2 (30); 2 — $CaCO_3$ (7); 3 — ZnO (7); 4 — $BaCO_3$ (7); 5 — без добавок; 6 — $ZrSiO_4$ (30); 7 — полевой шпат (7)

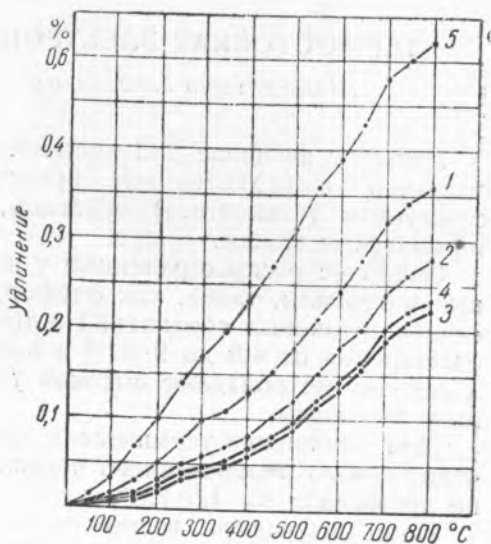


Рис. 2. Кривые $\Delta l = f(t)$. 1 — спекшийся кордиеритовый образец, обожженный при 1320° С; 2 — то же при 1350°; 3 — то же при 1380°; 4 — пористый кордиеритовый образец (масса без добавок), обожженный при 1435°; 5 — фарфор

Большая часть опробованных нами добавок не дала положительных результатов, показывая переход от пористых черепков в расплав при повышении температуры всего на 15—20° С.

Из кривых водопоглощаемости черепков, приведенных на рис. 1, видно, что только присутствие полевого шпата в определенных количествах дает постепенное уплотнение черепка и нулевую водопоглощаемость в интервале от 1350 до 1380° С, который является благоприятным для образования в черепке кристаллического кордиерита.

Вопреки утверждениям некоторых иностранных авторов, не наблюдается расширения интервала спекания масс с вводом ZrO_2 . Присутствие последней не только не способствует спеканию, а нарушает ход реакций образования кордиерита, вместо которого, повидимому, возникают кристаллы силиката циркония. При замене в шихте ZrO_2 цирконовым силикатом ($ZrSiO_4$) получается черепок, содержащий кордиерит и неизменные обжигом кристаллы $ZrSiO_4$; однако и в этом случае заметного расширения интервала спекания не было достигнуто.

Структура полученных спекшихся черепков изучалась с помощью петрографического анализа В. В. Лапиным в лаборатории акад. Д. С. Бе-

лянкина (Геологический институт Академии Наук СССР), а также путем рентгеноструктурного анализа, производившегося А. Н. Ляминой во Всесоюзном институте минерального сырья.

В результате этих исследований было установлено, что уже при температуре обжига в 1300°C черепок в преобладающей своей части состоит из субмикроскопического кордиерита. Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к увеличению количества кордиерита в черепке, росту отдельных кристаллов и уменьшению количества примесей.

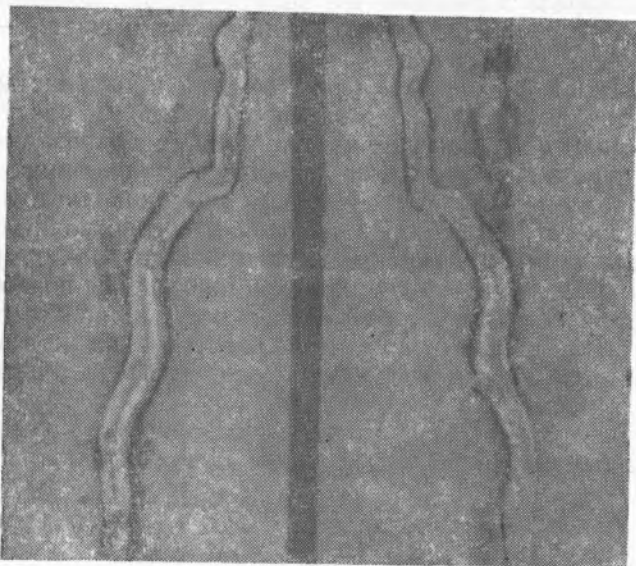


Рис. 3. Фотография пластин из спекшейся кордиеритовой керамики после прохождения между ними электрической дуги

Соблюдая установленный режим обжига, при конечной температуре в 1380°C получается черепок, содержащий 70–80% кордиерита и примеси в виде незначительных количеств остаточных Al_2O_3 и SiO_2 , а также шпинели ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и единичных кристаллов муллита и клиноэнстатита.

Определение коэффициента линейного расширения производилось на dilatометре в интервале температур от 20 до 800°C . Отсчет удлинения производился по индикатору с точностью до 0,001 мм через каждые 50° . В качестве образцов для измерения служили стержни длиной 60–65 мм и диаметром 4 мм.

Полученный спекшийся материал имеет весьма малый коэффициент линейного расширения $1,0\text{--}1,2\cdot 10^{-6}$ в интервале температур от 20 до 200°C .

С изменением конечной температуры обжига от 1300 до 1380°C уменьшается расширение образцов, что вполне согласуется с развитием кордиерита в черепке. На рис. 2 представлено относительное удлинение пористых и спекшихся кордиеритовых образцов, а также удлинение высоковольтного фарфора.

Термическая устойчивость спекшихся образцов проверялась различными методами сравнительно с аналогичными образцами высоковольтного фарфора. Резкие изменения температур создавались охлаждением на воздухе или погружением в воду предварительно нагретых до различной степени образцов. Образцами для этой цели служили стержни,

на которых до и после термических испытаний определяли механическую прочность на изгиб. Испытания показали, что кордиеритовые образцы после резких теплосмен полностью сохраняют свою первоначальную прочность, либо незначительно снижают ее в зависимости от условий испытаний, тогда как образцы из фарфора разрушаются до полной потери механической прочности, либо теряют более 60% своей начальной прочности.

Испытания термической стойкости воздействием электрической дуги также дали хорошие результаты. Электрическая дуга, при силе тока 450 А и напряжении 3,5 kV, возбуждалась между испытываемыми пластинами и горела в течение 13 полупериодов (нормальное время горения дуги в воздушном выключателе не превышает 3—4 полупериодов).

На приведенной фотографии (рис. 3) виден извилистый остеклованный с поверхности след, оставленный дугой на пластинках, в то время как сами пластины не имеют никаких повреждений.

Механическая и электрическая прочность полученного кордиеритового материала не уступает прочности высоковольтного фарфора. Технологические свойства кордиеритовой массы позволяют оформлять из нее изделия всеми применяемыми в тонкой керамике методами.

Полученный материал найдет широкое применение в высоковольтной дугогасительной аппаратуре, работающей при больших отключаемых мощностях, и в радиотехнике для изготовления не зависящих от температуры катушек самоиндукции и осей для переменных конденсаторов.

В настоящее время этот материал с успехом применяется для изготовления ацетиленовых горелок для маячных фонарей.

Поступило
21 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. M. Geller and H. Insley, Bur. of Standards, J. of Research, 9, 1, 35 (1932). ² F. Singer u. W. Cohn, Ber. deutsch. keram. Ges., 10, 271 (1929). ³ O. Krause u. E. Jäkel, Sprechsaal, No. 34—36 (1934). ⁴ O. Krause u. E. Jäkel, Ber. deutsch. keram. Ges., 15, 9, 485 (1934). ⁵ C. Parmelee and H. Thurnauer, Bull. Amer. Cer. Soc., 14, No. 2, 69 (1935). ⁶ H. Thurnauer, Cer. Ind., 29, No. 5, 362 (1937). ⁷ M. D. Rigterink, Rev. of Scient. Instruments, No. 11, 527 (1941). ⁸ H. Housner, Cer. Ind., 46, No. 5, 80 (1946). ⁹ L. Thiess, Amer. Cer. Soc., 26, No. 3, 99 (1943).