

В. Т. Шмурадко (✉), д. т. н. Ф. И. Пантелеенко, д. т. н. О. А. Реут,
М. О. Степкин, А. Ф. Пантелеенко

ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Республика Беларусь

УДК 666.762.11.017:621.762.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МЕХАНИЗМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯТОРОВ ДЛЯ КАРЬЕРНЫХ САМОСВАЛОВ БелАЗ

Рассмотрены некоторые аспекты физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологиях получения термостойких электроизоляционных материалов и изделий, стабильно работающих в режиме вибромеханических, термических и электрических нагрузок в электротрансмиссиях карьерных самосвалов БелАЗ.

Ключевые слова: термостойкие электроизоляторы, карьерный самосвал БелАЗ, структурная инженерия, диссипативные элементы структур (ДЭС), активированные высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (АВКВС), фрагментарная структура.

Современное машиностроение тесно связано с широким спектром альтернативных материалов и изделий технической керамики, способных обеспечить надежность и долговечность технологического оборудования, работающего в жестких эксплуатационных условиях высоких температур и давлений, трения и износа, коррозии и эрозии, термоудара, термоциклирования и др. Сегодня создание термостойких электротехнических керамических материалов представляет определенный технический интерес для авто-, авиа- и ракетостроения, например при разработке и производстве свечей зажигания нового поколения.

Настоящее исследование связано с созданием отечественных импортозамещающих термостойких электроизоляционных материалов и изделий, в частности электроизоляторов для комплектации электротрансмиссий тормозных установок УВТР 2х750 карьерных самосвалов (к/с) БелАЗ. Цель исследования — разработка физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологиях получения электроизоляционных материалов и изделий, стабильно работающих в режиме вибромеханических, термических и электрических нагрузок; объект исследования — составы, структура и свойства термостойких электроизоляционных материалов и изделий на основе MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ; предмет исследования — физико-химические процессы и

механизмы структурной инженерии (принципы управления энергетическими и структурными уровнями) в керамическом материаловедении и технологиях получения конструкционных материалов функционального или специального назначения; задачи исследования — анализ, разработка и применение материаловедческих основ физико-химических процессов и механизмов технологического получения с позиций структурной инженерии, полифазных термостойких электроизоляционных материалов и изделий, стабильно работающих в электротрансмиссиях в режиме переменных электро-, термо-, вибромеханических нагрузок.

Для оперативного проведения научно-исследовательских работ (НИР), снижения сроков материаловедческо-технологической разработки и подготовки производства к выпуску технической керамики применяли информационно-аналитическое обеспечение, состоящее из этапов информационной подготовки к проведению НИР, текущей информационной поддержки при проведении и завершении НИР, а также из аналитической оценки актуальности и полезности полученной информации для выполнения НИР в виде соответствующих баз, банков данных и информационных систем. Такая в упрощенном виде концепция информационно-аналитического обеспечения представляет обобщенную схему создания и применения информационных технологий в керамическом материаловедении, в создании технологических разработок и организации на их основе эффективных производств [1, 2].

Согласно сравнительному анализу проблем и условий создания и эксплуатационного разрушения термостойких материалов и изделий разработаны критерии получения структурной тер-



В. Т. Шмурадко
E-mail: shvt1@tut.by

мостойкости в электротехнических материалах с позиций диссипативных элементов структур (ДЭС), которые формируются технологически на структурных уровнях: атомарно (ионно)-электронно-молекулярном, кристаллохимическом, микро- и макроуровнях, содержащих при этом соответствующие им дефекты — точечные, линейные, дислокации и их комбинации. Проанализированы механизмы диффузионно-вязко-пластической деформации керамических твердых растворов при различных изобарно-изотермических условиях спекания, а также механизмы структурно-фазовых превращений, повышающих термостойкость с ростом рабочей температуры материала [1–5].

Очевидно, что термopочность, являясь комплексной характеристикой материалов, зависит от физико-химической природы и энергетического состояния кристаллической решетки и типа химической связи ионов в решетке (ионной, ковалентной, ионно-ковалентной); фазового состава; кристаллографических размеров фаз и геометрической формы испытуемого материала и изделия; условий и параметров внешнего воздействия (температуры, нагрузки, среды, цикличности и т. д.).

Наиболее реализуемыми теориями при оценке термopочности электротехнической керамики являются критерии максимальных напряжений — энергетический и статистический. При разработке и оценке термостойких электроизоляционных материалов и изделий применяли критерий максимальных напряжений, который наиболее объективен в оценке взаимосвязи термостойкости с температурными и атмосферными условиями работы электроизоляторов в электротрансмиссиях ($-50\text{ }^{\circ}\text{C} \div +1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, высокая влажность). Установлено, что на эффективную термостойкость (в дополнение к фазовым составам) влияет фрагментарная (микротрещиноватая) структура, которая, в частности, формируется в оксидной матрице добавками $m\text{-ZrO}_2$ и некоторых других химических соединений. К фазам, повышающим термостойкость, относятся алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 , муллит, циркон, кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. На их основе разработаны составы термостойких электроизоляционных материалов: кордиерито-корундомуллитового; кордиерито-корундомуллито-алюмомагнезиово-шпинельного; кордиерито-корундомуллитодиоксидциркониевого [5, 7].

Процесс формирования физико-механических, электротехнических, термостойких и других свойств в синтезируемых материалах начинается на этапах структурно-фазовых превращений при формировании активированных высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (АВКВС) и литьевых шликеров. Получение и стабилизация реотехно-

логических свойств керамических суспензий, шликера, шликерных отливок, а на их основе гранулированных порошковых структур связаны с текущими химическими и фазовыми превращениями в исходных составах порошков, с последовательными физико-химическими процессами, протекающими между образующимися метастабильными коллоидными и трибохимически обработанными при механическом помоле микрокристаллическими частицами. Эти частицы, кинетически разобщаясь при жидкостном помоле и сближаясь при шликерном литье заготовок, а затем при статическом и изостатическом прессовании гранул из шликерных отливок, приобретают способность образовывать за счет оловых связей (кислородных мостиков) твердые негидратирующиеся, водостойкие тела с высоким структурным энергонасыщением. Текущую прочностную функцию материалов на основе АВКВС при холодном твердении, а затем и при тепловой обработке выполняет коллоидный компонент, состоящий в основном из частиц размерами $0,2\text{--}0,5\text{ }\mu\text{м}$ и менее. При этом практически одновременно в материалах происходит последовательная структурная самоорганизация физико-механических, химических и других свойств на ультрадисперсном, микро- и макроуровнях [7, 8].

При создании электротехнических керамических материалов с заданным уровнем свойств технологически, на стадиях получения АВКВС, были разработаны и реализованы отдельные принципы согласно [7]: высокая объемная концентрация твердой фазы ($C_v = 0,75 \div 0,8$) в АВКВС и повышенная температура (до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) дисперсионной-дисперсной системы; оптимальные уровни дисперсности, при которых содержание частиц коллоидного компонента размерами менее $0,2\text{--}0,5\text{ }\mu\text{м}$ составляет $1\text{--}3\%$, а зерновой состав микрозаполнителя ($0,2\text{--}0,5$) — $10\text{ }\mu\text{м}$ $25\text{--}35\text{ мас. \%}$, $10\text{--}100\text{ }\mu\text{м}$ $60\text{--}70\text{ мас. \%}$; оптимальные уровни условной и эффективной вязкости суспензий; высокие значения электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) — например, для муллитокорундовой суспензии значение ζ -потенциала составило $-125 \div -140\text{ мВ}$; оптимальные значения длительности стабилизации ($10\text{--}12\text{ ч}$) и частоты вращения лопастного импеллера ($50\text{--}240\text{ с}^{-1}$) при механическом гравитационном перемешивании АВКВС из композиций кордиеритового, алюмосиликатного, муллитокорундового и других составов; оптимальные значения pH суспензий, которые для щелочной и кислой областей стабилизации алюмосиликатных суспензий составили $8,5\text{--}10$ и $1,3\text{--}2$ соответственно [2, 7].

Согласно проведенному исследованию были созданы суспензии, литьевые шликеры, шликерные отливки, гранулы. Из них формовали экспериментальные образцы шликерным

литьем и прессованием гранул. При этом получены следующие показатели неспеченных материалов: пористость 12–27 %, кажущаяся плотность 2,1–2,67 г/см³, предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ 10,9–39,2 МПа, при изгибе $\sigma_{изг}$ 6,6–27,3 МПа; увеличение $\sigma_{изг}$ прессовок связано с ростом адгезионно-когезионной связи коллоидных частиц между собой и с поверхностью трибохимически обработанных зерен микрозаполнителя. Связи формировались через диоловые мостики между ионами металла. При этом число возникающих адгезионно-когезионных связей увеличивается при росте давления прессования и плотности материала и создается повышенная объемная межзеренная когезионная прочность, что в итоге приводит к контактно-конденсационному механизму упрочнения материала заготовок за счет полимеризующихся структур через оксоструктуры при помощи полярных ковалентных и побочных донорно-акцепторных связей [8].

Введение в состав полидисперсного кордиерито-муллитокорундо-циркониевого материала ультрадисперсные структуры из муллита стехиометрического состава с размером частиц менее 1 мкм в количестве до 10 мас. % позволило улучшить реотехнологические свойства шликера, шликерных отливок, гранулированных пресспорошков и материала изделий в целом. Установлено преимущество сухого изостатического формования изоляторов из самотвердеющих масс по отношению к шликерному литью, однако шликерный метод не теряет своих достоинств при изготовлении средне- и крупногабаритных изделий, имеющих сложную геометрию формы, обеспечивая при определенных реотехнологических свойствах шликера высокоплотную (до 88–93 %) упаковку частиц в отливках [3, 8].

Методами МРСА и РФА после тепловой обработки (спекания) образцов из самотвердеющих масс в разработанном полидисперсном кордиерито-муллитокорундо-циркониевом материале обнаружен на границах зерен исходного муллита синтезированный при 850–1200 °С первичный и перекристаллизованный при 1300–1420 °С вторичный муллит, упрочняющий структуру материала и расширяющий его температурный диапазон спекаемости и эксплуатации.

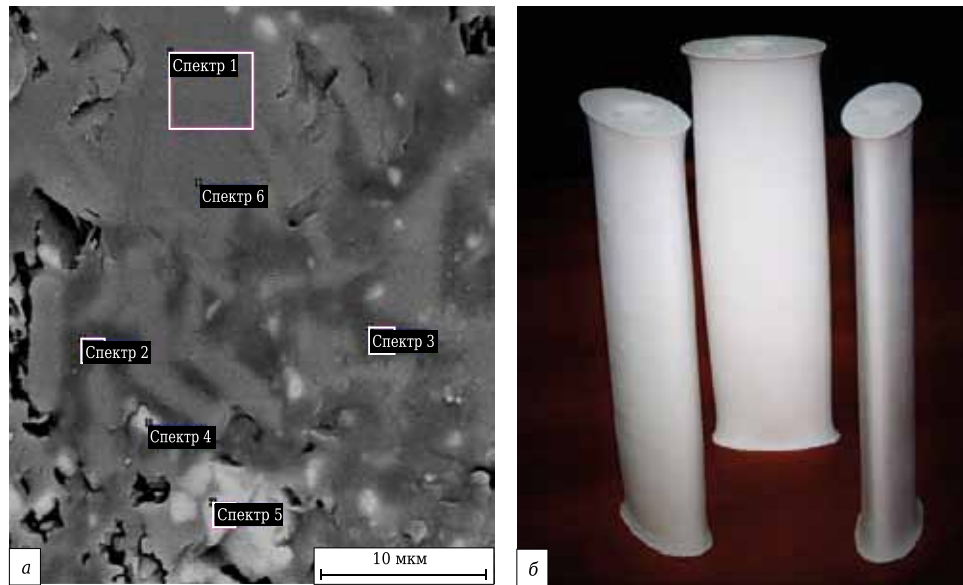
Разработанный кордиерито-муллитокорундо-циркониевый материал с $\rho = 2,33 \div 3,15$ г/см³, $\sigma_{сж} = 321 \div 580$ МПа, $\sigma_{изг} = 99 \div 140$ МПа, $R_{1000\text{ }^{\circ}\text{C-вода}} > 140$ теплосмен может быть использован в технологиях получения термостойких электроизоляторов; огнеупорных воронок для розлива алюмомагниевого расплава и тиглей для плавления и литья сплавов при 1200–1300 °С; термостойких конструктивных материалов и изделий для машиностроения и электроизоляторов свечей зажигания нового поколения для авто-, авиа- и ракетных двигателей [7, 9–11].

Выполнен анализ и оценены условия, вызывающие терморазрушение, конкретизированы процессы и механизмы, приводящие к этому разрушению. Показано, что в основе термического разрушения лежат процессы, вызывающие в материале напряжения I рода или термические, формируемые градиентом температур, и напряжения II рода, или микроструктурные, вызываемые анизотропией ТКЛР, перестройкой структуры и т. д. [3]. При помощи компьютерного моделирования выполнены численные расчеты температурных полей и термонапряжений, возникающих в материале и изделии при эксплуатации [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С термодинамических позиций проанализированы условия формирования стехиометрических и нестехиометрических фазовых составов в керамических композициях. Это позволило создать необходимые фазовые соотношения в синтезируемых материалах при получении термостойких изделий путем варьирования составов из исходных оксидов. Наибольшая термодинамическая вероятность создания термостойкого материала рассмотрена для реакции с образованием трехфазной композиции корунд – муллит – кордиерит со стехиометрическими коэффициентами 45, 74 и 6 соответственно [6, 11].

Результатами проведенного исследования являются: теоретический анализ критериев термостойкости и разрушения технической керамики; создание термостойких электроизоляционных материалов на основе оксидов с ДЭС, способных рассеивать (не разрушаясь) периодические механические и термические напряжения в материале на атомарно-ионно-электронно-молекулярных, кристаллохимических (фазовых) и нано-, микро-, мезо- и макроструктурных уровнях; изучены процессы и механизмы создания кордиерита, муллита, циркона и кордиерито-муллитокорундовых композиций из оксидов; проанализированы механизмы разрушения при термоударах; сформулирована и реализована концепция создания ДЭС в керамических материалах, в которых химический и фазовый составы, иерархия структурных уровней и их дефектность определяют свойства создаваемого термостойкого электроизоляционного материала. Разработанные на материаловедческом уровне физико-химические процессы и механизмы структурной инженерии позволяют формировать технологии получения конструктивных термостойких материалов и изделий электротехнического назначения, и в частности электроизоляторов (см. рисунок) для электротрансмиссий УВТР 2х750 тормозных устройств к/с БелАЗ [6–11] со следующими показателями: рабочее напряжение до 5 кВ,



Структура материала (а) и электроизоляторы для тормозных электротрансмиссий УВТР 2 х 750 к/с БелАЗ (б)

температура эксплуатации $-60 \div +1200$ °С, термостойкость R_{1000} °С-вода более 140 термоциклов, минимальное электросопротивление при влажности (65 ± 15) % и температуре (20 ± 5) °С 2000 МОм. После 48 ч в камере при влажности (95 ± 3) % и температуре (20 ± 5) °С изолятор выдерживает в течение 1 мин действие переменного тока 380 В, 50 Гц; влагопоглощение 0,

закрытая пористость 0,5–1,5 %, $\sigma_{сж} = 360$ МПа, $\sigma_{изг} = 120$ МПа, $\sigma_{раст} = 55 \div 60$ МПа, ударная вязкость $\sigma_{уд.в} = 2,3 \div 2,5$ кДж/м², модуль Юнга $E = 8,1 \div 8,8$ ГПа. Полученные результаты позволяют создать широкий спектр конструкционных материалов и изделий для машиностроения, и в частности применить их в производстве термостойких электроизоляторов для свечей зажигания.

Библиографический список

1. Разработка высокопрочных триботехнических материалов на основе корунда, модифицированного оксидами редкоземельных элементов, и технологических основ создания эффективных материалов и изделий на уровне мобильных конкурентоспособных производств : отчет о НИР (закл.) / ИПК и ПК БНТУ ; рук. Н. А. Руденская. — Минск, 2015. — 76 с. — Отв. исп. В. Т. Шмурадко [и др.]. — № ГР 20141700.
2. Разработка физико-химических основ технологии получения термо- и химически стойких к расплавам материалов и изделий на основе модифицированного оксида алюминия с использованием изостатического прессования : отчет о НИР (закл.) / ИПК и ПК БНТУ ; рук. О. П. Реут. — Минск, 2015. — 64 с. — Отв. исп. В. Т. Шмурадко [и др.].
3. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
4. **Шмурадко, В. Т.** Расчет температурных полей двухслойного изделия : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (31 марта – 1 апреля 2011 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, Ф. И. Пантелеенко, А. В. Дроздов, Н. В. Киришина // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 41.
5. **Шмурадко, В. Т.** Термостойкий электроизоляционный материал для тормозных установок карьерных самосвалов БелАЗ : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (23–24 марта 2009 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, Н. В. Бигель // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 51.

6. **Логвинков, С. М.** Термодинамические аспекты синтеза огнеупоров из талько-каолино-глиноземистых композиций / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 4. — С. 22–26.
7. Разработка термостойких электроизоляционных материалов, технологии получения на их основе функциональных изделий, работающих в узлах машин и механизмов в режиме статических-динамических нагрузок и резких градиентов температур : отчет о НИР (закл.) / НИЧ БНТУ ; рук. Ф. И. Пантелеенко. — Минск, 2015. — 126 с. — Отв. исп. В. Т. Шмурадко [и др.].
8. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 272 с.
9. **Шмурадко, В. Т.** Направленный синтез многослойных структур в технологии керамики и огнеупоров / В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, И. В. Фомихина // Новые огнеупоры. — 2007. — № 6. — С. 73–81.
10. **Shmuradko, V. T.** Directed synthesis of multilayer structures in ceramic and refractory technology / V. T. Shmuradko, O. V. Roman, I. V. Fomikhina // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 3. — P. 189–196.
10. **Роман, О. В.** Научно-практические подходы к созданию керамо-огнеупорных материалов и технологий / О. В. Роман, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 9. — С. 17–27. ■

Получено 28.07.16

© В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. А. Реут, М. О. Степкин, А. Ф. Пантелеенко, 2016 г.