На правах рукописи

÷,

Курбанбаев Мухтар Ендибаевич

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ ФАРФОР НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАРШАЛЛИТА И ВОЛЛАСТОНИТА

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Южно-Казахстанском университете им. М. Ауэзова

лауреат Государственной премии РК, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии цемента, керамики и стекла Официальные оппоненты: Евтушенко Евгений Иванович доктор технических наук, профессор, нервий проректор ФГБОУ ВО

Научный руководитель:

первый проректор ФГБОУ ВО «Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова»

Есимов Беген Омарович

Смирнов Серафим Всеволодович

доктор технических наук, профессор кафедры физической электроники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники

Защита состоится «<u>21</u>» <u>декабря</u> 2021 года в <u>12 00</u> часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Ленина 43а, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <u>http://www.dis.tpu.ru</u>

Автореферат разослан «___» ____ 2021г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.24, кандидат технических наук, доцент

M

Митина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Экономическое развитие Казахстана и других стран Центральной Азии способствует росту производства и потребления электроэнергии в данном регионе. Одним из основных факторов развития электроэнергетической отрасли является обеспечение ее качественными электроизоляционными материалами, возможность организации производства которых диктуется наличием в данном регионе необходимых видов сырья.

Республика Казахстан располагает перспективными сырьевыми материалами для изготовления изделий из электротехнического фарфора. Разработка фарфора изготовления составов И технологии назначения электротехнического с улучшенными свойствами И ИХ производство для центральноазиатского региона востребовано. Исследование процессов фазообразования и формирования структуры высоковольтного электротехнического фарфора повышенной прочности является актуальным.

Работа выполнена в Южно-Казахстанском университете им. М.Ауэзова на кафедре технологии цемента, керамики и стекла по плану госбюджетной НИР Б-16-03-14 «Разработка инновационных и усовершенствованных технологий силикатных и строительных материалов на основе минерально-сырьевой базы и отходов промышленности Республики Казахстан».

Разработанность темы

В решение вопросов разработки технологии электротехнического фарфора внесли свой вклад известные ученые в области проблем создания керамических материалов Масленникова Г.Н., Будников П.П., Харитонов Ф.Я., Верещагин В.И., Костюков Н.С., Пирогов К.С., Французова И.Г., Солодкий Н.Ф., Бридли Д.В., Накахиро М., Уоррел У. и др. Разработанные ими электротехнические материалы на основе фарфора нашли широкое применение в промышленности, технике и быту. Исследования российских ученых в этом плане реализованы в основном на сырьевых материалах России, Украины и Узбекистана. В целом минерально-сырьевая база Казахстана для нужд фарфоровой промышленности по причине отсутствия в прошлом тонкокерамических производств в регионе целенаправленно не изучалась. Комплексные исследования керамического сырья из наиболее благоприятных месторождений Казахстана И разработка современной технологии изготовления электротехнического фарфора с улучшенными физикомеханическими и электрическими характеристиками в свете последних программ индустриально-инновационного развития страны являются своевременными и востребованными. Ранее исследования по использованию

маршаллита и волластонита для получения электротехнического фарфора не проводились.

Объекты исследования: электротехнический фарфор и сырьевые компоненты для его изготовления.

Предметом исследования являются физико-химические процессы спекания, фазообразования, формирования структуры и свойств электротехнического фарфора с использованием маршаллита и волластонита.

Цель работы - разработка составов и технологии изготовления электротехнического фарфора с использованием маршаллита и волластонита

Для достижения цели решались следующие задачи:

- анализ керамического сырья Республики Казахстан и выбор глинистых и отощающих сырьевых материалов;

- исследования химического и минерального состава, физикохимических и технологических свойств, фазовых и структурных превращений в сырьевых материалах при термической обработке;

- выбор компонентов и составление шихт;

- исследования физико-химических и структурных превращений в многокомпонентных смесях при обжиге и разработка электротехнического фарфора с физико-механическими и электротехническими свойствами, соответствующими современным требованиям;

- исследование процесса формирования фарфора при обжиге и его керамо-технологических и диэлектрических свойств;

- определение наиболее оптимального варианта технологии синтеза;

- практическое опробование технологии, получение опытных образцов и их испытания.

Научная новизна

1. Установлено, что уменьшение размеров частиц кварца в фарфоровой массе от 25 - 30 мкм (кварцевый песок) до 6 ± 1 мкм (маршаллит) обеспечивает снижение температуры спекания керамики на 50 °C до температуры 1290 ± 10 °C за счет активации процессов образования расплава бинарных эвтектик систем K₂O-SiO₂ (767 °C) и Na₂O-SiO₂ (793 °C) с последующим образованием бинарных эвтектик кварц – ортоклаз (990 °C) и кварц – альбит (1062 °C), обеспечивающих растворение кварца при температурах 1070 – 1280 °C с образованием необходимого количества расплава. Образование тройных эвтектик при температурах 985 °C, 1050 °C не наблюдается.

2. Установлено, что присутствие в фарфоровой массе волластонита в количестве 2 % мас. способствует кристаллизации из расплава игольчатого муллита за счет снижения вязкости расплава ионами Ca²⁺, увеличение

количества волластонита в массе более 2 % мас. приводит к снижению плотности и прочности керамики, связанное с дальнейшим снижением вязкости расплава и появлением закрытой пористости, при этом сужается интервал спекшегося состояния до 10 °C.

3. Установлено, ЧТО совместное присутствие маршаллита И волластонита (2 %) в фарфоровой массе обеспечивает снижение температуры обжига, расширение интервала спекшегося состояния до 70 – 80 °C. Увеличение количества и длины игл муллита от 2–3 до 7–10 мкм достигается снижением температуры появления и уменьшением вязкости расплава, что приводит к увеличению термической прочности (22,4 %), прочности при изгибе (29,1 %) и электрической прочности (29,0 %). При этом наблюдается увеличение количества расплава, что предполагает возможность дополнительного введения глинозема в массу для увеличения содержания муллита в фарфоре.

Теоретическая значимость работы. Получены новые данные о процессах образования игольчатого муллита из расплава в части снижения температуры образования расплава с маршаллитом и снижения вязкости за счет оксида кальция волластонита.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны составы масс электротехнического фарфора с использованием маршаллита в качестве кварцсодержащего компонента. Полученные образцы керамики отличаются высокой термической стойкостью – 191 К, водопоглощение 0,0 %, механическая прочность при изгибе 72,8 МПа, плотность 2,48 г/см³, электрическая прочность 28,2 кВ/мм.

2. Разработаны составы масс фарфора с добавками волластонита. Технические характеристики образцов керамики: водопоглощение 0,0 %, механическая прочность при изгибе 75,9 МПа, плотность 2,45 г/см³, электрическая прочность 31,8 кВ/мм, термическая стойкость 173 К.

3. Разработаны составы масс фарфора с использованием маршаллита и добавками волластонита. Фарфоровые образцы обладают высокими физикомеханическими и электрическими свойствами: водопоглощение 0,0 %, механическая прочность при изгибе 81,7 МПа, плотность 2,53 г/см³, электрическая прочность 34,2 кВ/мм, термическая стойкость 202 К.

Методология работы. Исходя из рабочей гипотезы, которая заключается в том, что для повышения прочности необходимо обеспечение снижения вязкости расплава для создания условий кристаллизации игольчатого муллита, методология работы включала следующие этапы:

- исследование влияния замены кварцевого песка на тонкодисперсное кремнеземистое природное сырье – маршаллит;

 исследование влияния добавок в виде мономинеральных волластонитов на формирование структуры и свойства электротехнического фарфора;

- разработка оптимального состава шихты и исследование свойств.

Методы исследования. Для исследования состава и свойств исходных компонентов, полученного материала, а также процессов, протекающих при спекании, применялись современные методы: химический, рентгенофазовый, дифференциально-термический анализы, растровая электронная микроскопия. Основные физико-химические свойства керамики (усадка, водопоглощение, плотность, прочность при изгибе и др.) определялись согласно требованиям соответствующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение об активирующей роли кварцевого компонента при дисперсности меньше 7 мкм, заключающееся в снижении температуры спекания фарфоровой массы на 50 °C, расширении интервала спекшегося состояния на 70 °C за счет снижения температуры взаимодействия кварца с ортоклазом и альбитом на 100 °C с 1100 °C до 1000 °C.

2. Положение о минерализирующем эффекте волластонита в количестве 2±0,2 % мас. на формирование игольчатого муллита из расплава за счет снижения вязкости расплава ионами Ca²⁺, что обеспечивает повышение прочности и плотности фарфора.

3. Положение о совместном влиянии маршаллита и добавок волластонита на увеличение количества игольчатого муллита и длину игольчатых кристаллов за счет снижения температуры появления расплава и расширения интервала спекшегося состояния при обжиге фарфора, что увеличивает временной интервал кристаллизации муллита и снижение вязкости расплава.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов работы основывается на значительном объеме экспериментов, проведенных на сертифицированном оборудовании, с использованием современных стандартных методик, приборов и технических средств; количеством полученных образцов и проведенных измерений; согласованием полученных результатов с литературными данными, статистической обработкой результатов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на международной научно-методической конференции «Инновационные технологии в образовании и науке» (г. Зыряновск, 2006г.); на международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке» (г. Москва,

2008г.); на Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова (г. Томск, 2014-2015гг.); на Международной конференции промышленных технологий и инжиниринга (г. Шымкент, 2014г.).

Личный вклад автора состоит в постановке цели И задач исследований - в выборе и обосновании методов экспериментов; в выполнении, анализе и обобщении результатов лабораторных физикомеханических, физико-химических, технологических исследований; В разработке технологии получения электротехнического фарфора. Подготовке публикаций диссертации. по теме Экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 публикации в журналах из списка, рекомендованного ВАК, две из которых индексированы в базе Scopus, и инновационный патент Республики Казахстан.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы, приложений. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 29 таблиц и 49 рисунков, приложения на 16 страницах.

Автор выражает благодарность д.т.н., профессору Верещагину В.И. за конструктивные предложения, ценные советы, замечания и помощь при выполнении работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены методология и методы исследований, а также указаны положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Электротехнический фарфор, фазовый состав, структура, свойства и технологии получения, способы улучшения свойств» рассматриваются технические особенности фарфоровых материалов электроизоляционного назначения, вещественная характеристика видов природного минерального сырья, используемых в качестве основных компонентов и в виде инициирующих добавок в их производстве, а также факторы, влияющие на улучшение технико-экономических и повышение эксплуатационных характеристик электроизоляционных материалов на основе фарфора. Анализируется состояние ресурсного обеспечения и перспективы развития керамической промышленности в современных условиях в Республике Казахстан.

Во второй главе «Характеристика исходных сырьевых материалов, методы исследований, методология работы» даются описания подобранных исходных сырьевых материалов, сведения о методах и методиках исследований сырьевых материалов, разработанных керамических масс и полученных опытных образцов электротехнического фарфора.

Полное представление о химических составах глинистых и отощающих сырьевых материалов можно получить из данных, приведенных в таблицах 1 и 2.

Для решения поставленных в работе задач по исследованиям свойств, процессов фазо- и структурообразования и спекания керамических масс использован необходимый спектр стандартизованных и современных методов анализа.

| 1 | | | | | 1 | | 1 | | |
|---------------------|------------------|--------------------------------|------|-----------|------------------|--------------------------------|--------|-------------------|--------------------|
| Наименование | | Содержание оксидов, % по массе | | | | | | | |
| минерального сырья, | SiO ₂ | Al_2O_3 | CaO | MgO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | K_2O | Na ₂ O | $\Delta m_{\pi p}$ |
| месторождение | | | | | | | | | |
| Каолин | | | | | | | | | |
| обогащенный, | 50,94 | 36,52 | 0,29 | 0,08 | 0,32 | - | 0,17 | - | 11,94 |
| Союзное | | | | | | | | | |
| Глина обогащенная, | 49.50 | 32.15 | 0.61 | 0.071 | 0.52 | 1.17 | 0.78 | 0.11 | 12.87 |
| Берлинское | - , | | - , | - , - , - | - , | , | - ,. 0 | - , | , |

Таблица 1 – Химические составы глинистых сырьевых материалов

Таблица 2 – Химические составы отощающих сырьевых компонентов

| Наименование | Содержание оксидов, % по массе | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| минерального сырья, месторождение | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | $\Delta m_{\pi p}$ |
| Кварцевый песок, Мугоджарское | 98,35 | 0,40 | 0,14 | 0,09 | 0,05 | 0,11 | 0,17 | 0,17 | - |
| Полевой шпат, Сарыбулакское | 78,1 | 10,45 | 0,14 | 0,02 | 0,008 | 0,18 | 5,97 | 4,01 | - |
| Волластонит, Верхне-Бадамское | 46,42 | 0,11 | 46,09 | 0,5 | - | 0,53 | 0,7 | 0,20 | 7,73 |
| Маршаллит, Мансурата | 95,8 | 4,06 | - | - | - | 0,14 | - | - | - |

Химические анализы выполнены в соответствии с требованиями действующих стандартов. Рентгенографические исследования проводились на приборе ДРОН – 3 с рентгеновской трубкой 2,0 БСВ 24-Си с медным излучением и никелевым фильтром на образцах в виде порошка.

Термические анализы произведены на венгерском дериватографе Д-102 системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Электронно-микроскопические исследования проводились на современном многоцелевом растровом электронном микроскопе серии JSM-6490LV (JEOL.Ltd, Япония) с мощным программным обеспечением, компьютерным контролем.

В третьей главе «Исследование сырьевых материалов» приведены результаты комплексных исследований подобранных нами видов минерального сырья на пригодность использования их в производстве электротехнического фарфора.

Каолин месторождения Союзное белый по цвету, по вещественному составу каолинитовый (рисунок 1) с низким содержанием красящих оксидов. Благодаря высокодисперсности в естественном виде он легко обогатим и после обогащения за счет роста объемной доли каолинита содержание глинозема в сырье составляет 36,52 %. По основным физико-химическим показателям этот каолин полностью соответствует требованиям ГОСТ 21286-82 для марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3.



Глина месторождения Берлинское по минеральному составу каолинитмонтмориллонит-гидрослюдистая, с низким содержанием красящих оксидов: Fe_2O_3- 1,17 %; TiO_2- 0,52 %. Глина является огнеупорной, с низким содержанием свободного кремнезема и высоким содержанием Al_2O_3 (32,15 %), может использоваться в составах масс электротехнического фарфора в качестве пластичного компонента (число пластичности 15-22) в зависимости от содержания монтмориллонита и гидрослюды (рисунок 2).

Кварцевый песок месторождения Мугоджарское практически мономинеральный. Благодаря высокому содержанию кварца (SiO₂- 98,35 %) и незначительному присутствию красящих оксидов (Fe₂O₃- 0,11 %; TiO₂-

0,05 %.) может использоваться в производстве электротехнического фарфора без обогащения.

Полевой шпат месторождения Сарыбулакское по некоторым параметрам не соответствуют требованиям ГОСТ 7030-75 ($K_2O - 5,97$ %; $Na_2O - 4,01$ %; калиевый модуль $K_2O/Na_2O = 1,49$). В технологии электротехнического фарфора это не является определяющим фактором, так как данное полевошпатовое сырье будет исследовано в композиции с другими компонентами.



Волластонитовые руды месторождения Верхне-Бадамское практически мономинеральны, содержание волластонита составляет 97,8 %. Присутствует незначительное количество кальцита (1,3 %) и кварца (0,9 %).

Маршаллит месторождения Мансурата высокодисперсный, доля кремнезема в них превышает 95 %, содержание красящих оксидов незначительное (Fe₂O₃–0,14 %; TiO₂– 0,0 %), частицы размером менее 0,01 мм составляют 80-85 %, кроме того низкое содержание в сырье железистых включений, наличие определенного количества каолинита, благоприятно воздействующего впоследствии на формирование микроструктуры черепка, указывают на принципиальную возможность их использования в технологии электротехнического фарфора в качестве заменителей кварцевых песков.

В четвертой главе «Физико-химические процессы фазообразования, спекания, формирования структуры на основе сырья Республики Казахстан» приведены результаты исследований по подбору составов масс и определению физико-механических характеристик опытных образцов фарфора. По результатам анализа керамического горно-рудного сырья РК и подбора потенциальных глинистых и отощающих материалов в качестве сырья для получения электротехнического фарфора в работе использованы местные каолины, глины, полевые шпаты, кварцевые пески, маршаллиты и волластониты.

Для установления оптимального состава намеченной фарфоровой массы были проведены серии экспериментальных и лабораторных исследований на компонентных составах, подобранных на основе расчетов (таблица 3).

| Минеральное | Экспериментальные составы, в масс. % | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------------------|------|------|------|--|--|--|--|--|
| сырье, | M1 | M2 | M3 | M4 | | | | | |
| месторождение | | | | | | | | | |
| Каолин, | 27,5 | 27,5 | 27,5 | 27,5 | | | | | |
| Союзное | | | | | | | | | |
| Глина, | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 | | | | | |
| Берлинское | | | | | | | | | |
| Полевые | 32 | 32 | 30 | 30 | | | | | |
| шпаты, | | | | | | | | | |
| Сарыбулакское | | | | | | | | | |
| Кварцевый | 18 | | 18 | | | | | | |
| песок, | | | | | | | | | |
| Мугоджарское | | | | | | | | | |
| Маршаллит, | | 18 | | 18 | | | | | |
| Мансурата | | | | | | | | | |
| Волластонит, | | | 2 | 2 | | | | | |
| Верхне- | | | | | | | | | |
| Бадамское | | | | | | | | | |
| Сумма | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | |

Таблица 3 – Компонентный состав фарфоровых масс (мас. %)

Проведен анализ равновесных состояний фарфоровых масс при различных температурах в системах $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Обусловлено это тем, что содержание примесей других оксидов кроме SiO₂, Al_2O_3 , K_2O и Na_2O (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO) не превышает 0,5 % и в сумме составляет 1,38 %.

Количество первичного расплава, образующегося в фарфоровых массах, в системе Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ составляет 45 % (1050 °C), в системе K₂O-Al₂O₃-SiO₂ – 61 % (985 °C). По равновесным кривым плавкости вышеуказанных систем при температуре обжига 1270 – 1350 °C образуется 79 – 81 % расплава (рисунок 3). Фактическое количество расплава при обжиге исследуемых масс не соответствует количеству расплава, рассчитанному по равновесным кривым плавкости. Тройных эвтектик в системах при

120 1 \approx^{100} - C Количество расплава, 80 60 2 40 20 0 900 1100 1300 1500 1700 1900 Температура, °С

температуры 1200 °С муллит не синтезируется.

Рисунок 3 – Равновесные кривые плавкости исследуемых масс 1 – система K₂O-Al₂O₃-SiO₂; 2 – система Na₂O-Al₂O₃-SiO₂

Незначительная усадка в фарфоровых массах (5 – 6 %) до температуры 1000 °C связана с твердофазовым спеканием и появлением первичного расплава в небольших количествах за счет бинарных эвтектик. Равновесное количество эвтектического расплава в системе K_2O -SiO₂ при температуре 767 °C –6,55 %, количество эвтектического расплава в равновесном состоянии в системе Na₂O-SiO₂ при температуре 793 °C – 4,07 %. Суммарное количество расплава в равновесном состоянии при температуре 793 °C составляет 10,62 % (таблица 4).

На кривых усадки интенсивное спекание фиксируется с температуры 1070 °С, усадка при данной температуре с 5 – 6 % повышается до максимальных значений (14 – 16 %) при температурах обжига 1250 – 1300 °С (рисунок 4).

Таблица 4 – Составы низкотемпературных эвтектик в бинарных системах и равновесное количество расплава при температурах 767 – 793 °C

| Система | Состав, мас. % | | | | Температура, °С | Количество | | |
|--|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-------------|-------|--|
| | | | | | | расплава, % | | |
| | Na ₂ O | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | | эвтект. | сумма | |
| K ₂ O-SiO ₂ | 26,4 | - | - | 73,6 | 767 | 6,55 | 6,55 | |
| Na ₂ O-SiO ₂ | 26,1 | - | - | 73,9 | 793 | 4,07 | 10,62 | |
| Al ₂ O ₃ -SiO ₂ | | | 5,5 | 94,5 | 1585 | | | |

температурах 985 - 1050 °С не образуется. Это связано с тем, что до



Рисунок 4 – Усадка образцов фарфора, обожженных при различных температурах M1 – масса без добавок; M2 – масса с маршаллитом; M3 – масса с волластонитом; M4 – масса с маршаллитом и волластонитом

При обжиге фарфоровой массы в твердой фазе происходит разложение глинистых минералов, главным образом каолинита. Количество его в фарфоровой массе составляет 42,5 %. По кривым ДТА (рисунок 5) видно, что разложение каолинита в исследованных массах происходит при температуре 570-580 °C, незначительное повышение температуры дегидратации связано с наличием в глине гидрослюды и монтмориллонита. Экзоэффект при температуре 975-980 °C соответствует образованию шпинелевой фазы:



Рисунок 5 – Термограмма массы без добавок (М1)

Система оксидов в фарфоровой массе не достигает равновесия вследствие того, что муллит образуется при температуре выше 1200 °С и взаимодействие с компонентами и растворение кварца растягивается во времени и температуре, и определяется дисперсностью кварца. Для активации процессов взаимодействия с участием кремнеземсодержащего компонента кварцевый песок в фарфоровых массах был полностью заменен на маршаллит. Маршаллит – природное высокодисперсное кремнеземистое сырье, доля частиц размером менее 0,01 мм составляют 80-85 %. Средний размер частиц кварцевого песка в массе после помола составляет 25 – 30 мкм, а размер частиц маршаллита – 5-7 мкм. Влияние дисперсности на процессы спекания демонстрируется на кривых усадки и водопоглощения композиций полевого шпата с кварцевым песком и полевого шпата с маршаллитом (рисунок 6, 7).





Рисунок 6 – Усадка опытных образцов композиций, обожженных при различных температурах ПШКВ – полевой шпат с кварцевым песком; ПШМ – полевой шпат с маршаллитом



В композиции полевого шпата с кварцевым песком спекание начинается с температуры обжига 1100 °С, тогда как в композиции полевого шпата с маршаллитом спекание начинается с температуры 1000 °С. Объяснением этому служит образование бинарной эвтектики между альбитом и кварцем при температуре 1062 °С, в системе ортоклаз – кварц эвтектика образуется при температуре 990 °С. Полного плавления полевого шпата при температурах 1120 – 1170 °С не происходит. Фактические процессы образования расплава не достигают равновесного состояния, при этом идет растворение шпинели и первичного муллита с последующей кристаллизацией игольчатого муллита.

фарфоровых Анализ рентгенограмм масс показывает, что дифракционный максимум кварца на рентгенограмме массы с маршаллитом меньше аналогичного показателя массы с кварцевым песком. Это связано с тем, что количество расплава, образующееся с участием тонкодисперсного кварца в массе с маршаллитом, возрастает. Увеличение содержания стеклофазы массе маршаллитом подтверждается В с И наличием дифракционного рассеяния (фона) на рентгенограммах этих масс. По рентгенограммам наибольшее количество стеклофазы наблюдается в массе с маршаллитом и волластонитом (рисунок 8-11).



√**М**1

Рисунок 8 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1320 °С из массы без добавок (М1)



Рисунок 9 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1290 °С из массы с маршаллитом (M2)



Анализ микроструктуры образцов керамики (рисунок 12), обожженных при оптимальных температурах, показывает, что кристаллическая фаза массы с маршаллитом и волластонитом представлена более совершенными по форме и длине кристаллами муллита, длина их достигает 7–10 мкм, имеются участки с густо переплетенными и сросшимися иглами муллита, образующих сетчатую структуру (рисунок 12д). Это обеспечивает повышение на 22 % термической стойкости, на 29 % физико-механической и электрической прочности фарфора.



д) масса М4

Рисунок 12 – Микрофотографии керамических образцов, обожженных при оптимальных температурах

M1 – масса без добавок; M2 – масса с маршаллитом; M3 – масса с волластонитом; M4 – масса с маршаллитом и волластонитом

B пятой «Технология свойства главе получения U электротехнического фарфора минерального на основе сырья Казахстана» описаны основные этапы изготовления электротехнического фарфора, включающие приготовление керамической массы, формование образцов из порошков или масс, сушка и глазурование, обжиг.

Обжиг является наиболее ответственной технологической операцией и завершающей стадией, формирующей структуру и определяющей его физико-технические свойства. Обжиг опытных образцов осуществляли по следующему режиму. Нагревание до температуры 300 °C происходило со скоростью 150 °C в час, затем до температуры 800 °C скорость подъема температуры увеличивалась до 250 °C в час. Этот период обжига характеризуется процессами в твердой фазе.

В интервале температур от 800 до 1200 °C скорость нагрева составляла 30-50 °C в час.

Начиная с 1200 °С нагрев до конечной температуры обжига осуществлялся со скоростью 150 °С в час. Выдержка при максимальной температуре обжига составляла 2 часа. Эта выдержка необходима была для завершения реакций спекания. В этот период завершаются процессы муллитизации и стеклообразования.

Охлаждение образцов до температуры 700 °С проводилось со скоростью 200 °С в час. Затем скорость охлаждения снижалась до 50 °С в час. Эта скорость сохранялась до температуры 550 °С. Данное снижение скорости охлаждения связано с фазовыми превращениями кварцевой составляющей.

Принципиальная технологическая схема производства электротехнического фарфора приведена на рисунке 13.



Рисунок 13 – Принципиальная технологическая схема производства электротехнического фарфора

Результаты испытаний опытных образцов, полученных по разработанной технологии, приведены в таблице 5.

| Характеристики | Электро | Требова | Исследуемые массы | | | | |
|------------------------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|-------------|--|
| | фарфор | ния | M1 | M2 | M3 | M4 | |
| | завода | ГОСТов | | | | | |
| | «Пролет | | | | | | |
| | арий» | | | | | | |
| Температура обжига, °С | 1340±10 | - | 1340±10 | 1290±10 | 1300±10 | 1270 ± 10 | |
| Водопоглощение, % | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | |
| Усадка, % | - | - | 15,5 | 15,7 | 15,1 | 16,1 | |
| Плотность, г/см ³ | - | 2,3 | 2,39 | 2,48 | 2,45 | 2,53 | |
| Прочность при изгибе, | 67 | 60 | 63,3 | 72,8 | 75,9 | 81,7 | |
| МПа | | | | | | | |
| Электрическая прочность | 25,2 | 25 | 26,5 | 28,2 | 31,8 | 34,2 | |
| при частоте 50 Гц, кВ/мм | | | | | | | |
| Диэлектрическая | 6,3 | 6-7 | 6,2 | 6,5 | 6,7 | 6,9 | |
| проницаемость при | | | | | | | |
| частоте 50 Гц | | | | | | | |
| Термическая стойкость, К | 164 | 160 | 165 | 191 | 173 | 202 | |
| Интервал спекшегося | - | - | 30-40 | 70-80 | 30-40 | 70-80 | |
| состояния, С | | | | | | | |

Таблица 5 – Физико-механические показатели опытных образцов

В заключении подведены основные итоги работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Замена кварцевого песка на маршаллит и добавка $2\pm0,2$ мас. % волластонита – CaSiO₃ в фарфоровую массу обеспечивает снижение температуры спекания с 1340 ± 10 °C до 1270 ± 10 °C, расширение интервала спекшегося состояния с 30 °C до 70 °C, увеличение прочности при изгибе до 81,7 МПа и электрической прочности с 26,5 до 34,2 кВ/мм.

2. Замена кварцевого песка (дисперсность 25-30 мкм) на маршаллит (5-7 мкм) в фарфоровой массе обеспечивает снижение температуры спекания керамики на 50 °C до 1290±10 °C за счет образования расплава бинарных эвтектик при температурах 767 °C и 793 °C с постепенным образованием расплавов эвтектик кварц – ортоклаз (990 °C) и кварц – альбит (1062 °C) при температурах, приближающихся к равновесным. При этом образования тройных эвтектик при температурах 985 °C, 1050 °C не фиксируется.

3. Температура взаимодействия маршаллита (6±1мкм) с полевым шпатом снижается на 100 °C с 1100 °C до 1000 °C, что способствует интенсификации процессов спекания фарфора.

4. Введение в фарфоровую массу волластонита в количестве 2 % способствует образованию кристаллизацией из расплава игольчатого муллита за счет снижения вязкости расплава ионами Ca^{2+} , увеличение количества волластонита в массе более 2 % мас. приводит к снижению плотности и прочности керамики, связанное с дальнейшим снижением вязкости расплава и появлением закрытой пористости, при этом сужается интервал спекшегося состояния до 10 °C.

5. Совместное использование маршаллита и добавок волластонита в массах электротехнического фарфора обеспечивает снижение температуры обжига, расширение интервала спекшегося состояния до 70 – 80 °C. Увеличение количества и длины игл муллита достигается снижением температуры появления и уменьшением вязкости расплава, что приводит к увеличению термической прочности (22,4 %), прочности при изгибе (29,1 %) и электрической прочности (29,0 %). При этом наблюдается увеличение количества расплава, что предполагает возможность дополнительного введения глинозема в массу для увеличения содержания муллита в фарфоре.

Каолин месторождения Союзное по вещественному составу 6. каолинитовый, с низким содержанием красящих оксидов. Благодаря высокодисперсности в естественном виде он легко обогатим и после обогащения за счет роста объемной доли каолинита содержание глинозема в сырье составляет 36,52 %. По основным физико-химическим показателям этот каолин соответствует требованиям ГОСТ 21286-82 для марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3. Глина месторождения Берлинское по минеральному составу каолинит-монтмориллонит-гидрослюдистая, с содержанием низким красящих оксидов: $Fe_2O_3 - 1,17$ %; $TiO_2 - 0,52$ %. Глина является огнеупорной, с низким содержанием свободного кремнезема и может использоваться в составах масс электротехнического фарфора в качестве пластичного компонента (число пластичности 15-22) в зависимости от содержания монтмориллонита и гидрослюды.

7. Полевой шпат месторождения Сарыбулакское по некоторым параметрам не соответствуют требованиям ГОСТ 7030-75 ($K_2O - 5,97$ %; $Na_2O - 4,01$ %; калиевый модуль $K_2O/Na_2O = 1,49$). В технологии электротехнического фарфора эти параметры не имеют определяющего значения, в связи с чем данное полевошпатовое сырье может быть использовано в данной технологии.

8. Микроструктура керамики с маршаллитом и волластонитом представлена более совершенными по длине и форме кристаллами муллита, количество их увеличилось. Длина игольчатых кристаллов муллита достигает 7 – 10 мкм. В массах без добавок (М1) размеры кристаллов

муллита большей частью составляют 2 – 3 мкм, тогда как микроструктуры массы с маршаллитом (М2) и массы с волластонитом (М3) представлены практически идентичными по длине кристаллами муллита, с небольшим преобладанием длины игл муллита в массе с волластонитом (5 – 7 мкм).

9. Увеличение количества и длины игольчатых кристаллов муллита в кристаллической фазе фарфоровых массах с маршаллитом и волластонитом обеспечивает улучшение их физико-механических и электрических свойств: водопоглощение 0,0 %; плотность 2,53 г/см³; прочность при изгибе 81,7 МПа; термическая стойкость 202 К; электрическая прочность 34,2 кВ/мм.

10. Для дальнейшего улучшения свойств разработанных составов масс фарфора можно рекомендовать использование маршаллитов и волластонитов в керамических массах с повышенным содержанием глинозема

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, индексированных Scopus, WoS:

1. **Kurbanbaev, M.E.** Electrotechnical Porcelain Using Native Fine Silica-Containing Raw Materials and Wollastonites / M.E. Kurbanbaev, V.I. Vereshchagin, B.O. Esimov, T.A. <u>Adyrbaeva</u> // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). -Moscow, 2020, №76 (11-12), C. 468 – 473.

2. **Kurbanbayev, M.E.** Mineral raw materials selection and electrotechnical use porcelain synthesis / M.E. Kurbanbaev, V.I. Vereshchagin, B.O. Esimov, T.A. <u>Adyrbaeva</u> // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, -Almaty, 2019, 4(436), C. 238–245.

3. **Курбанбаев, М.Е.** Электротехнический фарфор с использованием природных тонкодисперсного кремнеземсодержащего сырья и волластонитов / М.Е. Курбанбаев, В.И. Верещагин, Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева // Стекло и керамика. -Москва, 2019. №12. -С.37- 43.

4. **Курбанбаев, М.Е.** Каолины месторождения "Союзное" как потенциальное сырье для производства электротехнического фарфора / М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева // Фундаментальные исследования. -Москва, 2015. №4. -С.88- 92.

5. **Курбанбаев**, **М.Е.** Электротехнический фарфор на основе минерального сырья Республики Казахстан / М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. -№4/5. –С.46-51.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации:

6. **Kurbanbayev, M.E.** Mineral-Primary Import Substitution in Ceramic Granite Production / M.Ye. Kurbanbayev, B.O. Yessimov, A.Ye. Kuandykova // Materials of the V International Scientific-Practical Conference "Integration of the Scientific Community to the Global Challenges of Our Time". -Tokyo, Japan. 2020 –P. 361-365

7. Курбанбаев, М.Е. Электрофарфор на основе минерально-сырьевой базы Казахстана / М.Е. Курбанбаев, А.Т. Едрешов, Т.А. Адырбаева, А.К. Жалмендиев // Сборник трудов международной научно-методической конференции «Инновационные технологии в образовании и науке». Часть 2. –Зыряновск, 2006 – С.51-54.

8. **Курбанбаев, М.Е.** К разработке фарфора с большой электрической прочностью с применением волластонитовых скарнов / М.Е. Курбанбаев, А.Т. Едрешов, Т.А. Адырбаева, А.К. Жалмендиев // Сборник трудов международной научно-методической конференции «Инновационные технологии в образовании и науке». Часть 2. –Зыряновск, 2006 –С.97-99.

9. **Курбанбаев, М.Е.** Электротехнический фарфор на основе минерально-сырьевой базы РК / М.Е. Курбанбаев, А.Т. Едрешов, Т.А. Адырбаева, А.К. Жалмендиев // Сборник статей международной научно-практической конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке» посвященной 75-летию факультета Технологии силикатов РХТУ им.Д.И.Менделеева. -Москва, ноябрь 2008.

10. **Курбанбаев, М.Е.** Электротехнический фарфор на основе местного сырья / М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Н. Кубесова // XVIII Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых "Проблемы геологии и освоения недр". -Томск, 2014. –С. 662-663

Курбанбаев, M.E. Импортозамещающий 11. высоковольтный электротехнический фарфор с применением волластонитовых скарнов / М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Н. Кубесова // Труды 17-й студенческой научной конференции естественным, по техническим, социальногуманитарным наукам "Казахстанский путь - 2050: Единая цель, единые интересы, единое будущее", Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова. - Шымкент: ЮКГУ им.М.Ауэзова, 2014. -Т.1. -C.72-73

12. **Kurbanbayev, M.E.** High-voltage electrotechnical porcelain made of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan /M.E. Kurbanbayev, B.O. Yessimov, T.A. Adyrbayeva, E.S. Dubinina // International Conference of Industrial Technologies and Engineering. – Shymkent, Kazakhstan. 2014 –P. 23-30.

13. **Курбанбаев, М.Е.** Глины месторождения «Берлинское» как потенциальное сырье для производства электротехнического фарфора /М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, А. Акмырза // XIX Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова "Проблемы геологии и освоения недр". -Томск, 2015. –С.306-308.

Патент республики Казахстан:

Курбанбаев, М.Е. Инновационный патент № 30234, Республика Казахстан, МПК С04 В 33/26 Керамическая масса для изготовления электротехнических изделий / М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева, А.Т. Едрешов, Б.О. Адырбаев // Опубл. 17.08.2015, бюл. № 8. -3с.