

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

Научный руководитель:

Есимов Беген Омарович

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

Смирнов Серафим Всеволодович

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

Защита состоится «21» декабря 2021 года в 12 00 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:
<http://www.dis.tpu.ru>

Автореферат разослан « » 2021г.

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

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 составов и технологии изготовления фарфора электротехнического назначения 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 физико-механическими 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, физико-химических 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 °С до температуры 1290 ± 10 °С за счет активации процессов образования расплава бинарных эвтектик систем K_2O-SiO_2 (767 °С) и Na_2O-SiO_2 (793 °С) с последующим образованием бинарных эвтектик кварц – ортоклаз (990 °С) и кварц – альбит (1062 °С), обеспечивающих растворение кварца при температурах 1070 – 1280 °С с образованием необходимого количества расплава. Образование тройных эвтектик при температурах 985 °С, 1050 °С 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 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 °С.

3. Установлено, что совместное присутствие маршаллита и волластонита (2 %) в фарфоровой массе обеспечивает снижение температуры обжига, расширение интервала спекшегося состояния до 70 – 80 °С. 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 физико-механическими 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 °С, расширении интервала спекшегося состояния на 70 °С за счет снижения температуры взаимодействия кварца с ортоклазом и альбитом на 100 °С с 1100 °С до 1000 °С.

2. Положение о минерализирующем эффекте волластонита в количестве $2 \pm 0,2$ % мас. на формирование игольчатого муллита из расплава за счет снижения вязкости расплава ионами Ca^{2+} , 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 физико-механических, физико-химических, технологических исследований; в разработке технологии получения электротехнического фарфора. Подготовке публикаций по теме диссертации. 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 индексируются 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 иницирующих 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.

Таблица 1 – Химические составы глинистых сырьевых материалов

Наименование минерального сырья, месторождение	Содержание оксидов, % по массе								$\Delta m_{\text{пр}}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
Каолин обогащенный, Союзное	50,94	36,52	0,29	0,08	0,32	-	0,17	-	11,94
Глина обогащенная, Берлинское	49,50	32,15	0,61	0,071	0,52	1,17	0,78	0,11	12,87

Таблица 2 – Химические составы отощающих сырьевых компонентов

Наименование минерального сырья, месторождение	Содержание оксидов, % по массе								$\Delta m_{\text{пр}}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
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 каолиновый (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.

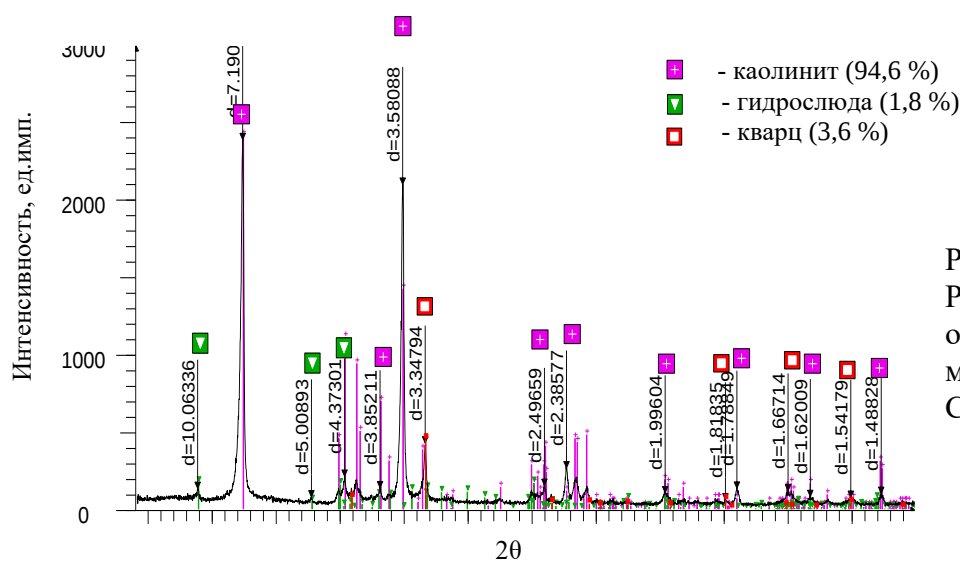


Рисунок 1 — Рентгенограмма обогащенного каолина месторождения Союзное

Глина месторождения Берлинское по минеральному составу каолинит-монтмориллонит-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 гидрослюда (рисунок 2).

Кварцевый песок месторождения Мугоджарское практически мономинеральный. Благодаря высокому содержанию кварца (SiO_2 — 98,35 %) и незначительному присутствию красящих оксидов (Fe_2O_3 — 0,11 %; TiO_2 —

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.

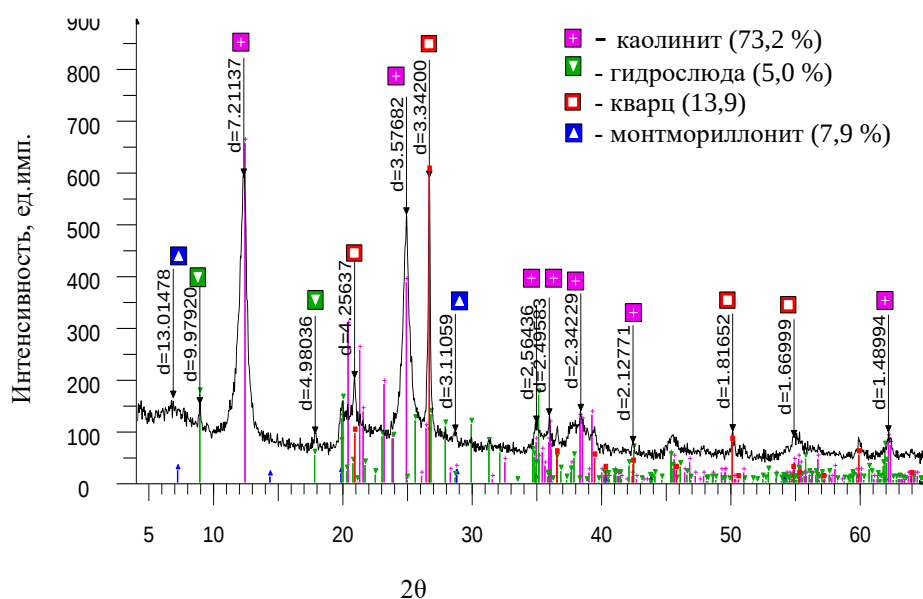


Рисунок 2 –
Рентгенограмма
глины
обогащенной
месторождения
Берлинское

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 (Fe_2O_3 –0,14 %; TiO_2 – 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 отошающих 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).

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

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

Проведен анализ равновесных состояний фарфоровых масс при различных температурах в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Обусловлено это тем, что содержание примесей других оксидов кроме SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Na_2O (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO) не превышает 0,5 % и в сумме составляет 1,38 %.

Количество первичного расплава, образующегося в фарфоровых массах, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ составляет 45 % (1050 °C), в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – 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

температурах 985 – 1050 °С не образуется. Это связано с тем, что до температуры 1200 °С муллит не синтезируется.

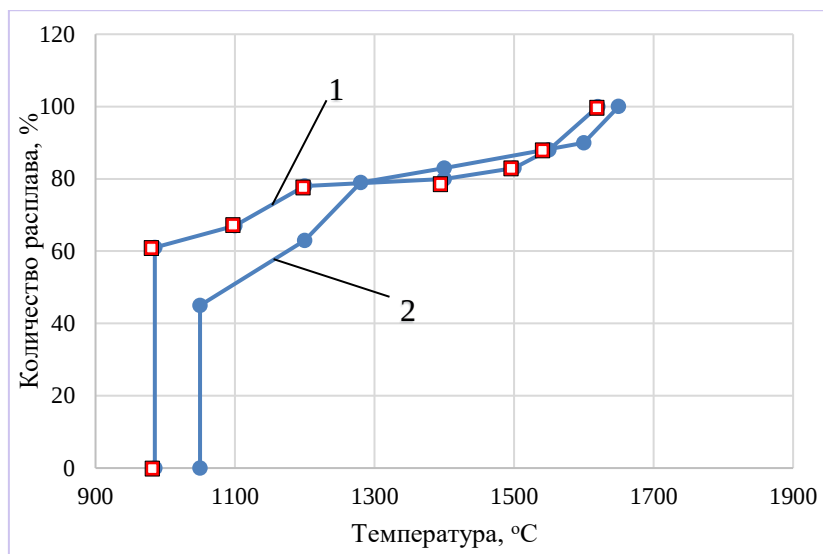


Рисунок 3 – Равновесные кривые плавления исследуемых масс
1 – система K₂O-Al₂O₃-SiO₂;
2 – система Na₂O-Al₂O₃-SiO₂

Незначительная усадка в фарфоровых массах (5 – 6 %) до температуры 1000 °С связана с твердофазовым спеканием и появлением первичного расплава в небольших количествах за счет бинарных эвтектик. Равновесное количество эвтектического расплава в системе K₂O-SiO₂ при температуре 767 °С – 6,55 %, количество эвтектического расплава в равновесном состоянии в системе Na₂O-SiO₂ при температуре 793 °С – 4,07 %. Суммарное количество расплава в равновесном состоянии при температуре 793 °С 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 °С

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		

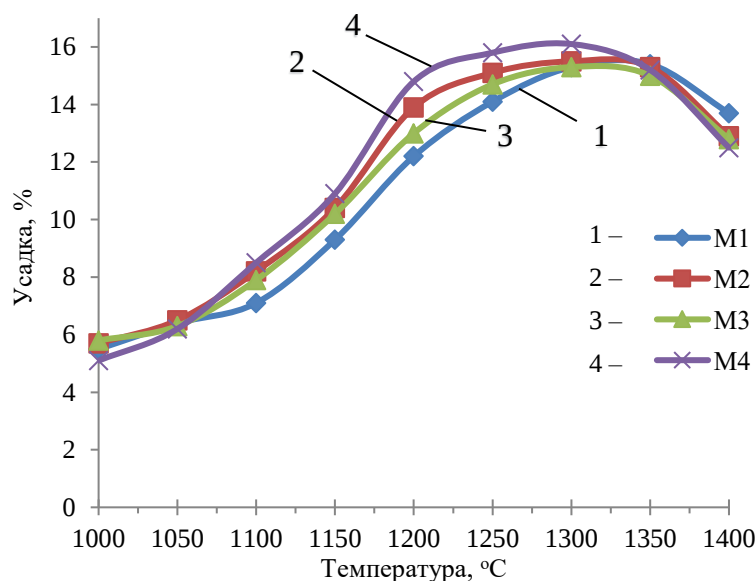


Рисунок 4 – Усадка образцов фарфора, обожженных при различных температурах
 M1 – масса без добавок;
 M2 – масса с маршаллитом;
 M3 – масса с волластонитом;
 M4 – масса с маршаллитом и волластонитом

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 гидрослюда и монтмориллонита. Экзоэффект при температуре 975-980 °C соответствует образованию шпинелевой фазы:

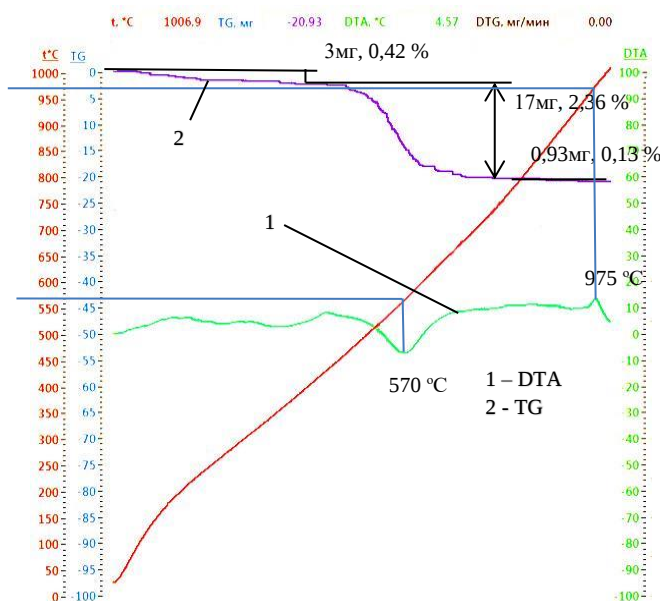
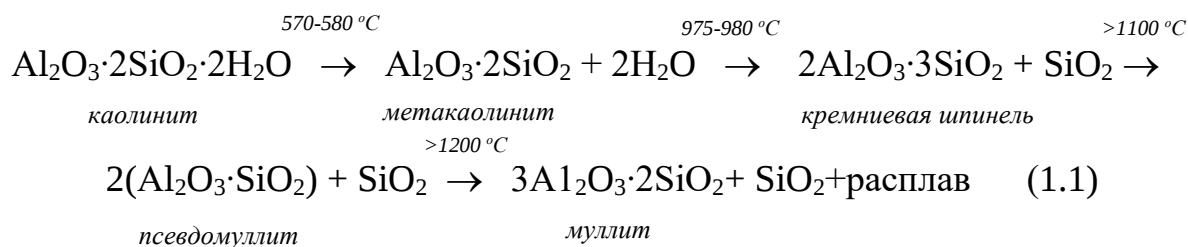


Рисунок 5 – Термограмма массы без добавок (M1)

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).

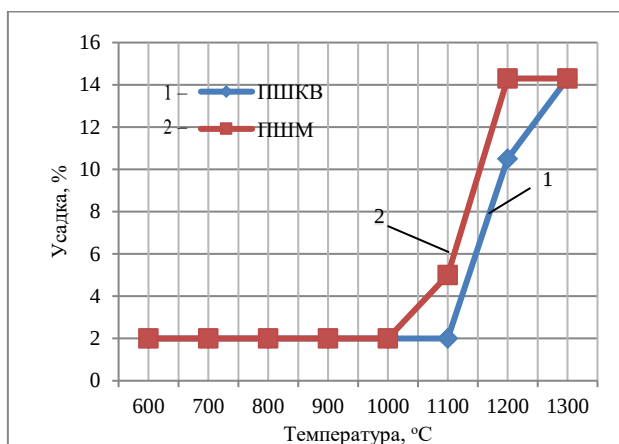


Рисунок 6 – Усадка опытных образцов композиций, обожженных при различных температурах
ПШКВ – полевого шпата с кварцевым песком; ПШМ – полевого шпата с маршаллитом

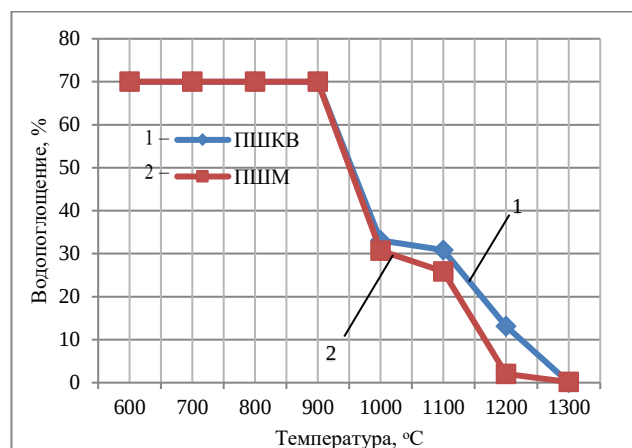


Рисунок 7 – Водопоглощение опытных образцов композиций, обожженных при различных температурах
ПШКВ – полевого шпата с кварцевым песком; ПШМ – полевого шпата с маршаллитом

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.

Анализ рентгенограмм фарфоровых 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 в массе с маршаллитом подтверждается и наличием дифракционного рассеяния (фона) на рентгенограммах этих масс. По рентгенограммам наибольшее количество стеклофазы наблюдается в массе с маршаллитом и волластонитом (рисунок 8 – 11).

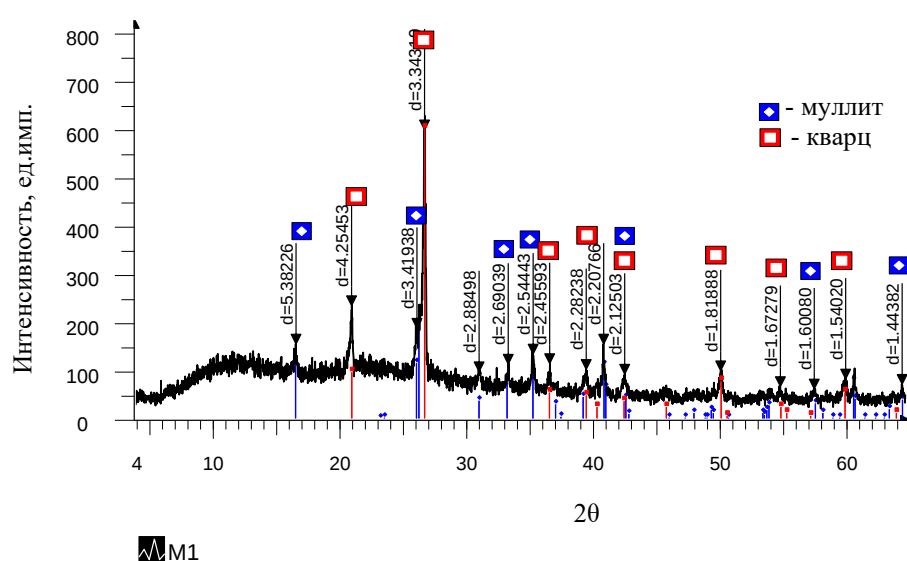


Рисунок 8 –
Рентгенограмма
керамики, обожженной
при 1320 °С из массы
без добавок (M1)

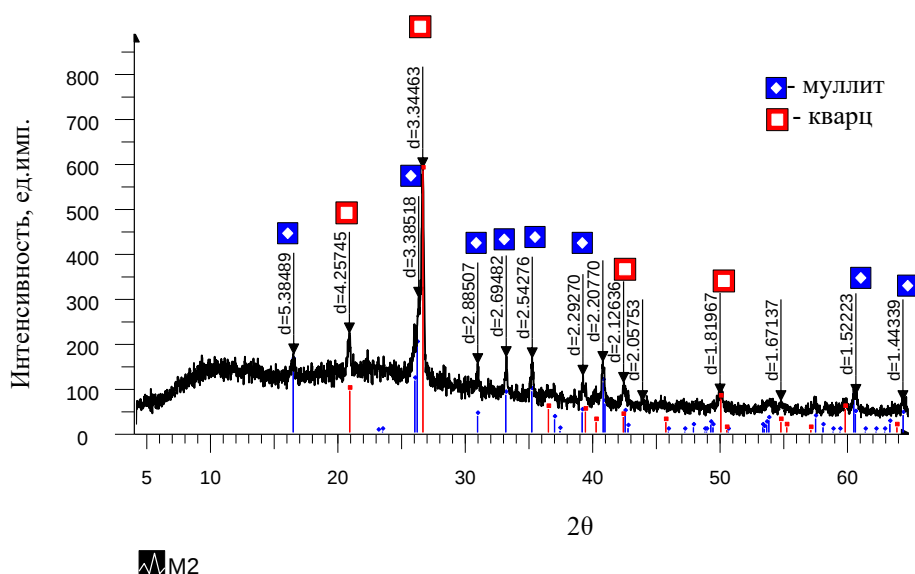


Рисунок 9 –
Рентгенограмма
керамики, обожженной
при 1290 °С из массы с
маршаллитом (M2)

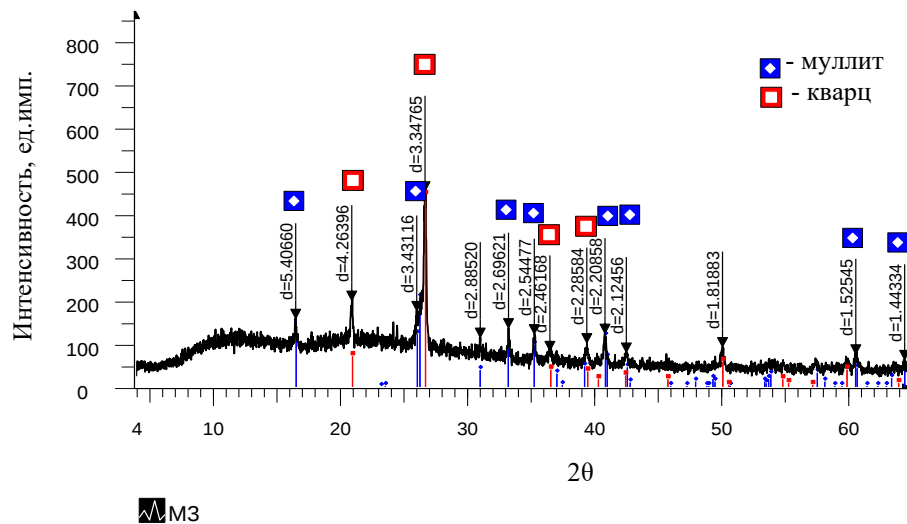


Рисунок 10 —
Рентгенограмма
керамики, обожженной
при 1300 °С из массы с
волластонитом (М3)

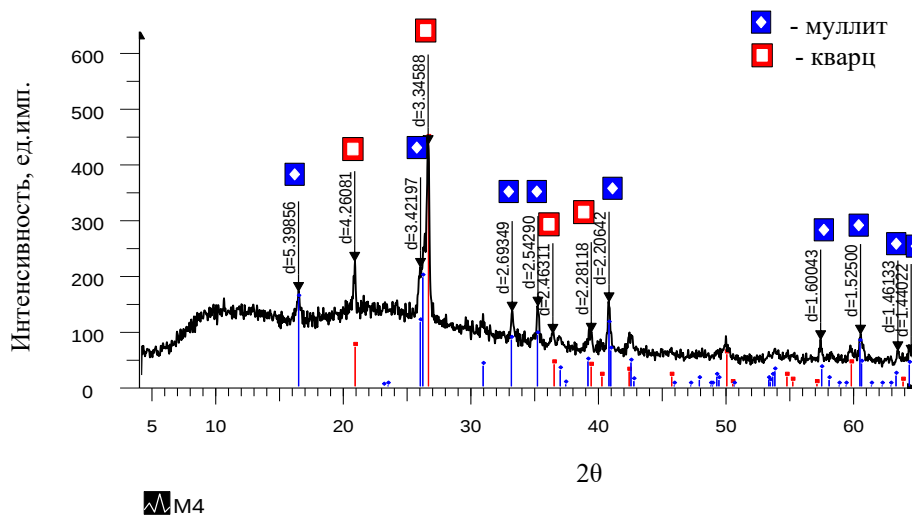


Рисунок 11 —
Рентгенограмма
керамики, обожженной
при 1270°С из массы с
маршаллитом и
волластонитом (М4)

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.

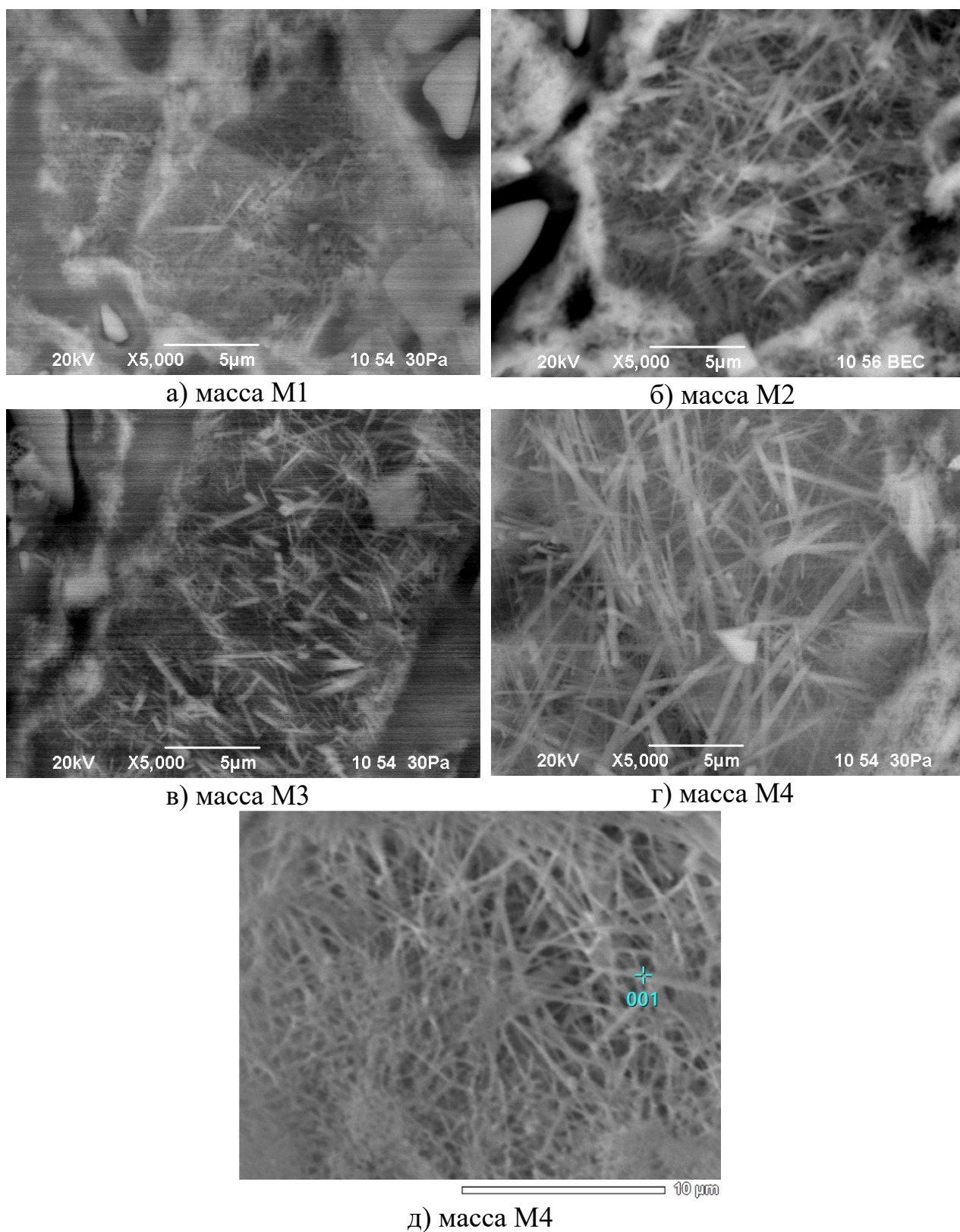


Рисунок 12 – Микрофотографии керамических образцов, обожженных при оптимальных температурах
 M1 – масса без добавок; M2 – масса с маршаллитом; M3 – масса с волластонитом;
 M4 – масса с маршаллитом и волластонитом

В пятой главе «Технология получения и свойства электротехнического фарфора на основе минерального сырья Казахстана» описаны основные этапы изготовления электротехнического фарфора, включающие приготовление керамической массы, формование образцов из порошков или масс, сушка и глазурирование, 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 °С происходило со скоростью 150 °С в час, затем до температуры 800 °С скорость подъема температуры увеличивалась до 250 °С в час. Этот период обжига характеризуется процессами в твердой фазе.

В интервале температур от 800 до 1200 °С скорость нагрева составляла 30 – 50 °С 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.

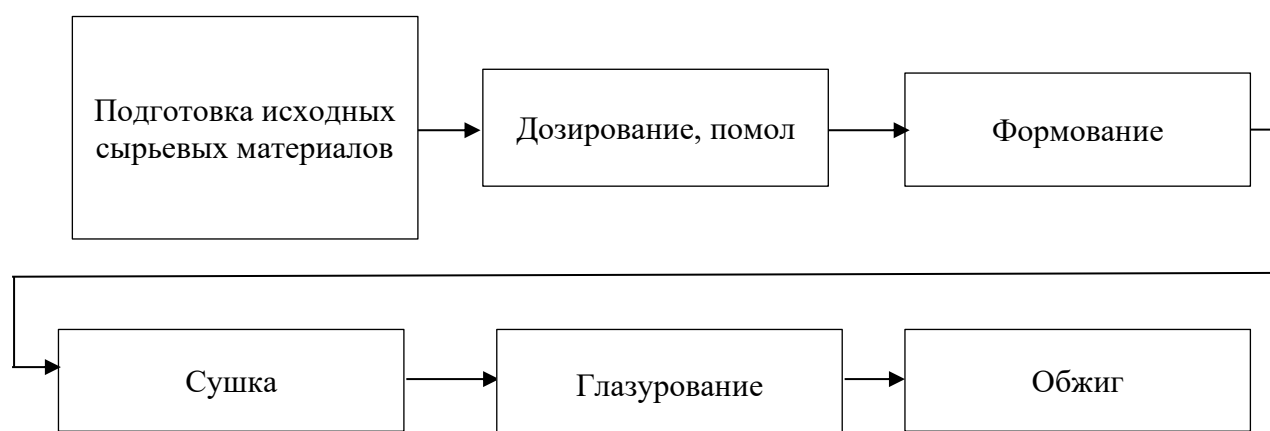


Рисунок 13 – Принципиальная технологическая схема производства электротехнического фарфора

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

Таблица 5 – Физико-механические показатели опытных образцов

Характеристики	Электрофарфор завода «Пролетарий»	Требования ГОСТов	Исследуемые массы			
			M1	M2	M3	M4
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, МПа	67	60	63,3	72,8	75,9	81,7
Электрическая прочность при частоте 50 Гц, кВ/мм	25,2	25	26,5	28,2	31,8	34,2
Диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	6,3	6-7	6,2	6,5	6,7	6,9
Термическая стойкость, К	164	160	165	191	173	202
Интервал спекшегося состояния, С	-	-	30-40	70-80	30-40	70-80

В заключении подведены основные итоги работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Замена кварцевого песка на маршаллит и добавка $2\pm 0,2$ мас. % волластонита – CaSiO_3 в фарфоровую массу обеспечивает снижение температуры спекания с 1340 ± 10 °С до 1270 ± 10 °С, расширение интервала спекшегося состояния с 30 °С до 70 °С, 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 °С до 1290 ± 10 °С за счет образования расплава бинарных эвтектик при температурах 767 °С и 793 °С с постепенным образованием расплавов эвтектик кварц – ортоклаз (990 °С) и кварц – альбит (1062 °С) при температурах, приближающихся к равновесным. При этом образования тройных эвтектик при температурах 985 °С, 1050 °С не фиксируется.

3. Температура взаимодействия маршаллита (6 ± 1 мкм) с полевым шпатом снижается на 100 °С с 1100 °С до 1000 °С, 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 °С.

5. Совместное использование маршаллита и добавок волластонита в массах электротехнического фарфора обеспечивает снижение температуры обжига, расширение интервала спекшегося состояния до 70 – 80 °С. 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.

6. Каолин месторождения Союзное по вещественному составу каолиновый, 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 низким содержанием 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 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1,49$). 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. [Adyrbaeva](#) // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). -Moscow, 2020, №76 (11-12), С. 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. [Adyrbaeva](#) // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, -Almaty, 2019, 4(436), С. 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

11. **Курбанбаев, М.Е.** Импортозамещающий высоковольтный электротехнический фарфор с применением волластонитовых скарнов / М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Н. Кубесова // Труды 17-й студенческой научной конференции по естественным, техническим, социально-гуманитарным 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. - С.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 // Оpubл. 17.08.2015, бюл. № 8. -Зс.