

Министерство образования и науки республики Казахстан

Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Есимов Беген Омарович

Шымкент – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ ФАРФОР, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ	10
1.1 Фарфоровые материалы электротехнического назначения	10
1.2 Традиционные виды минерального сырья в производстве электротехнического фарфора	11
1.3 Составы шихт и технология получения электротехнического фарфора.....	23
1.4 Факторы, определяющие фазовый состав, структуру и свойства электроизоляционных керамических материалов	25
1.5 Возможности создания производства электротехнического фарфора с повышенными свойствами на основе минерального сырья Республики Казахстан.	28
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	30
ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	32
2.1 Характеристика исходных сырьевых материалов	32
2.1.1 Глинистое пластичное минеральное сырье – каолины, беложгущиеся тугоплавкие глины	32
2.1.2 Непластичное минеральное сырье – кварцевый песок, полевошпат, волластонит, маршаллит.....	33
2.2 Методы исследований	35
2.3 Определение физико-механических, термических и электротехнических свойств.....	38
2.4 Методология работы	42
3 ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ	45
3.1 Каолин месторождения Союзное	45
3.2 Беложгущаяся глина месторождения Берлинское	51
3.3 Кварцевый песок месторождения Мугоджарское	54
3.4 Полевошпат месторождения Сарыбулакское	57
3.5 Волластонит месторождения Верхне-Бадамское.....	59
3.6 Маршаллит месторождения Мансурата.....	61
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	64

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, СПЕКАНИЯ, ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН.....	66
4.1 Обоснование и выбор компонентных составов фарфоровых масс для исследования.....	66
4.2 Исследование процессов спекания электротехнического фарфора с использованием маршаллита и добавок волластонита	69
4.3 Кривые плавкости исследованных фарфоровых масс	78
4.4 Исследование спекания композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами.....	81
4.5 Процессы фазообразования при обжиге исследованных фарфоровых масс	84
4.6 Формирование структуры электротехнического фарфора	94
4.7 Структура и свойства электротехнического фарфора разработанных составов	105
4.8 Особенности формирования фаз, структуры и свойств при обжиге масс электротехнического фарфора с использованием маршаллита и добавок волластонита	106
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	114
5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА	116
5.1 Технология подготовки массы для формования фарфоровых изделий	116
5.2 Формование образцов из пресс-порошков и пластичных масс.....	118
5.3 Сушка и глазурирование изделий.....	119
5.4 Обжиг изделий.....	121
5.5 Свойства образцов фарфора из масс разработанных составов	122
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ А	146
ПРИЛОЖЕНИЕ В	158

ВВЕДЕНИЕ

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 керамотехнологических 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 работе

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 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц и 49 рисунков, приложения на 16 страницах.

1 ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ ФАРФОР, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ

1.1 Фарфоровые материалы электротехнического назначения

Электротехнический фарфор относится к твердому виду фарфора, используется в качестве электроизолирующего материала для токов высокого и низкого напряжения [1,2]. Состав и свойства используемой для его изготовления массы дают возможность формовать изделия в гипсовых формах, вытачивать резцами, отливать, а также прессовать из порошкообразной массы. Из такой фарфоровой массы можно формовать изделия любой формы с размерами от нескольких миллиметров до 2 м и выше [3]. Ассортимент фарфоровых материалов электротехнического назначения весьма разнообразен.

В промышленности применяют три типа электротехнического фарфора: 1) полевошпатовый с содержанием глинистых 45 – 50%, кварцевого компонента 20 – 25%, полевого шпата 25 – 30%; 2) кварцевый, содержащий кварца 25 – 35%, глинистого компонента 45 – 50 %, полевого шпата 17 – 22 %; 3) глиноземистый, содержащий повышенное количество глинозема [1].

Первый тип фарфорового черепка применяется для широкого перечня изоляторов, второй тип - для воздушных выключателей, крупногабаритных покрышек для маслonaполненных вводов, третий тип – для изоляторов повышенной прочности, таких как стержневые, опорные и покрышки воздушных выключателей.

Полевошпатовый обычный фарфор обжигают при 1320 °С, кварцевый и глиноземистый высокожгущиеся фарфоры обжигают при 1380 - 1450 °С.

Улучшение составов кварцевого фарфора осуществляют уменьшением содержания плавней и увеличением дисперсности составных частей. Улучшить составы глиноземистого фарфора можно путем увеличения дисперсности, уменьшения содержания плавней и введения спеков (баритных, фосфатных и др.)

и минерализующих добавок (0,6 – 1,6 %) в виде оксидов металлов Cr_2O_3 , Cr_2O_3 – MnO_2 и др.

Полная или частичная замена кварца обожженным каолином и снижение количества плавней обеспечивает рост фазы муллита в черепке. Полученный таким образом фарфор принято называть муллитовым. Фарфор с повышенной температурой обжига характеризуется высокими (на 20 – 50 %) показателями механической и электрической прочности [1].

В настоящее время помимо твердого и мягкого фарфора известно множество специальных видов фарфора технического назначения [1].

1.2 Традиционные виды минерального сырья в производстве электротехнического фарфора

Каолины, огнеупорные и тугоплавкие беложгущиеся глины, кварцевые пески, кварциты, полевые шпаты и пегматиты являются основным сырьем для изготовления электрофарфора.

Глинистые осадочные горные породы включают глины, каолины и бентониты. Глины и каолины – полиминеральные природные виды минерального сырья, образовавшиеся в результате выветривания полевых шпатов, гранитов, пегматитов и других полевошпатсодержащих интрузивных пород. Важнейшие глинистые минералы каолинит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит – $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{--}5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и гидрослюда (иллит) – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Каолины – глинистые породы, состоящие большей частью из каолинита и сопутствующих минералов (монтмориллонита, диккита, галлуазита, гидрослюда и др.). Они отличаются четко выраженным кристаллическим строением, содержат обычно остаточный кварц. Содержание глинозема в каолине высокое. Они имеют пониженную пластичность по сравнению с глинами и улучшают белизну керамических материалов после обжига.

Беложгущиеся глины, используемые в технологии электротехнического фарфора, по сравнению с каолинами отличаются сложным минеральным составом. В виде примесей в них встречаются кварц, полевой шпат, слюда.

По генезису бентонитовые глины связаны с древней вулканической деятельностью. Они являются продуктом расстекловывания и химических превращений стеклофазы вулканического туфа или пепла. Основным минералом в составе бентонитов является монтмориллонит, в качестве примесей присутствует кварц, полевой шпат, слюда, карбонаты и др. Бентонит вводят в фарфоровую массу как пластифицирующую добавку, он повышает прочность полуфабриката в высушенном состоянии. Бентонит в технологии фарфора служит плавнем, интенсифицирующим процесс спекания материала при обжиге [1,3, 4-8].

К глинам, применяющимся для производства электрокерамических изделий, предъявляются строгие требования по их химическому составу (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , SO_3). Роль глинистых компонентов при обжиге фарфора сводится к образованию в нем первичного муллита, который преобразуется во вторичный. Избыток SiO_2 растворяется в полевошпатовом расплаве [4, 9-12].

До настоящего времени около 75% общего выпуска продукции электрокерамической промышленности СНГ базируется на сырье нескольких месторождений огнеупорных и тугоплавких глин, расположенных на территории Украины.

Республика Казахстан располагает развитой минерально-сырьевой базой тугоплавких глин. По данным нашего обзора, для выполнения цели данного исследования по электротехническому фарфору особое значение имеют месторождения тугоплавких глин Аркалыкское, Верхне-Ашутское, Нижне-Ашутское, Берлинское, Степное, Березовское и Танкерисское, расположенные в северной и центральной части страны.

В Туркестанской (бывш. Южно-Казахстанской) области размещены несколько месторождений огнеупорных и тугоплавких глин -Ленгерское, Кельтемашатское, Каскауское, Мумбаканское -Баганалы. Глины названных месторождений являются аналогом Ангренских каолинов Узбекистана. Для них характерны –

огнеупорность в широком диапазоне 1300 – 1700°C, высокое содержание оксида железа (4-7%) и относительно низкое содержание глинозема Al_2O_3 (20-28%).

Был проведен анализ свойств огнеупорных глин Казахстана путем сравнения со свойствами глин СНГ, получивших широкое применение в производстве электроизоляторов. В таблице 1.1 приведены химические составы глин для сравнения.

Сравнительный анализ показал, что

- по содержанию Al_2O_3 глины месторождений Берлинское, Танкерисское, Нижне-Ашутское и Верхне-Ашутское не уступают аналогичным глинам из лучших месторождений СНГ (Часовьярское, Дружковское, Трошковское);

- по содержанию Fe_2O_3 в глинах всех месторождений массовая доля не более 2 – 3 %;

- по содержанию TiO_2 требованиям ГОСТа отвечают глины месторождения Танкерисское (среднее 0,89), Каскасуское (0,78) и Баганалы (0,45-0,55);

- к огнеупорным глинам относятся глины Берлинского (огнеупорность 1580-1710 °C), Березовского (1710 °C), Танкерисского (1690-1710 °C), Нижне- и Верхне-Ашутского (1750-1790°C) месторождений.

Другой важнейший компонент в производстве электротехнического фарфора – каолин. Его потребление керамической промышленностью возрастает. Однако уровень выпуска обогащенного каолина для производства фарфора и фаянса, а также электротехнических изделий ниже спроса потребителей. Возможности увеличения выпуска каолина высокосортных марок в настоящее время ограничены качеством сырья эксплуатируемых месторождений [13-19].

Основу сырьевой базы предприятий СНГ по каолину для керамической промышленности составляют месторождения Просяновское, Глуховецкое (Украина), Алексеевское, Союзное (Казахстан) и Ангренское (Узбекистан).

Казахстан располагает большими запасами каолинов. В таблицах 1.2, 1.3 приведены химические составы каолинов Казахстана в сравнении с химическими составами каолинов месторождений других стран СНГ [20].

Проведен анализ свойств каолинов Казахстана на предмет пригодности их для изготовления электротехнической керамики путем сравнения со свойствами каолинов СНГ, получивших широкое применение в производстве электрофарфора. В расчет принимались месторождения, рекомендуемые в качестве глинистого сырья [21]. Кроме того, во внимание принимался тот факт, что каолины для электроизоляторов должны отвечать требованиям ГОСТ 21286-82 «Каолин обогащенный для керамических изделий. Технические условия».

Как видно из сравнения данных, приведенных в таблицах 1.2, 1.3

- по содержанию Al_2O_3 необогащенные каолины Казахстана (26,1-39,8%) аналогичны необогащенным каолинам СНГ (21,1-27,7%), применяемым для электротехнических изделий, кроме месторождений Елтайское, Уймшил (18,6-19,23%) и Мугоджарское (Айрюкское) (10,14-35,15%), а среднее содержание Al_2O_3 в каолинах месторождений Алексеевское (35,41%), Союзное (35,06%), участок Ярославский (нормальный каолин) (35,84%) приближается к требованиям ГОСТ 21286-82 на обогащенный каолин, используемый для производства электротехнических изделий (36%);

- по содержанию оксидов железа требованиям ГОСТа для производства электротехнических изделий марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3 соответствуют каолины месторождений Елтайское, Союзное, Участок Ярославский, а для изделий марок КЭ-2, КЭ-3 – сырье месторождения Алексеевское;

- по содержанию двуоксида титана для производства изделий марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3 пригодны каолины месторождений Союзное, Участок Ярославский, Жетыгаринское, а для производства изделий марок КЭ-2, КЭ-3 – пригодны каолины месторождений Алексеевское и Сухоробовская площадь.

- по содержанию оксида кальция требованиям ГОСТа соответствуют каолины всех упомянутых в таблице 1.2 месторождений, кроме сырья месторождения Мугоджарское.

Таблица 1.2 - Химический состав необогащенных каолинов месторождений СНГ и Казахстана

Месторождения	Содержание оксидов, % по массе									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{пр}
Просьяновское (Украина)	65,0-69,7	21,7-26,4	0,84 – 1,0			0,4 – 0,7	0,08 – 0,3	0,27 – 0,83	-	7,9 – 4,9
Глуховецкое (Украина)	65,3 – 69,6	22,2 – 26,2	0,2 – 0,5			0,32 – 0,45	-	0,13 – 0,15	-	8,7 - 7,9
Кыштымское (Россия)	69,0	21,1	0,95			0,65	0,32	-	-	6,99
Ангренское (Узбекистан)	54,6 – 57,1	30,2 – 32,3	0,1 – 0,8			0,7 – 1,2	0,28 – 0,3	-	0,28	-
Необогащенные глины месторождений Казахстана										
Алексеевское	58,43-70,94	18,89-20,30	0,47-1,36	-	0,24-0,60	Сл. -0,5	Сл. -0,33	0,50 – 0,94		6,21-9,86
Сухоробовская площадь	55 – 75,3	28,6 – 35,77	0,2 – 1,85		0,45 –0,62			0,6 - 6	0,27 – 0,6	10,5 – 12,48
Елтайское (щелочной)	70,8	18,6	0,35		0,3	0,15	0,15	4,3	0,2	5,1
Валентиновское	51,48	31,88	1,6		1,66	0,67	0,57	1,06	0,25	10,8
Бисембаевское	47,51	30,25	5,04		1,22	0,52	1,6	2,14	0,18	11,9
Жетыгаринское	47,56	34,01		1,93	0,53	0,15	0,32	2,79	1,16	11,5
Союзное (нормальный)	46,2-56,35 (49,35)	29,43–37,55 (35,06)	0,55 (среднее)	0,1	0,1-2,05 (0,45)	0,06-0,67 (0,25)	0,03-0,036 (0,1)	0,04-2,22 (0,79)	0,03-0,2 (0,09)	12,33
Союзное (щелочной)	48,86-55,93 (52,15)	29,67-36,47 (36,1)	0,57	0,15	0,08-1,3 (0,46)	0,03-0,49 (0,2)	0,02-0,3 (0,13)	1,64-4,83 (2,6)	0,03-0,2 (0,09)	10,65
Участок Ярославский (нормальный)	45,98-52,48 (49,02)	34,23-37,03 (35,84)	0,11-4,21 (0,51)	0,1	0,1-2,0 (0,32)	0,01-0,43 (0,17)	0,02-0,41 (0,11)	0,03-1,81 (0,24)	0,02-0,36 (0,07)	12,8
Участок Ярославский (щелочной)	47,71-56,88 (52,12)	27,96-37,2 (33,07)	0,35-1,78 (0,5)	0,15	0,01-2,64 (0,33)	0,01-0,3 (0,14)	0,04-0,54 (0,18)	1,26-4,88 (2,68)	0,09-0,83 (0,21)	11,2-14,12
Уймшил	67,9	19,23	0,33	2,22	0,38	0,07	0,38	2,25	0,4	5,54
Мугоджарское (Айрюкское)	50 - 83	10,14-35,15	0,4-3,92		0 – 1,54	0,1-0,98	0,08-0,46			3,14-12,1

Таблица 1.3 - Химический состав обогащенных каолинов месторождений СНГ и Казахстана

Месторождения	Содержание оксидов, % по массе									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{пр}
Просьяновское (Украина)	45,5-47,4	37,4-39,8	0,3 – 0,94	–	–	0,15 – 0,3	0,12 – 0,56	0,15 – 0,77	0 – 0,68	14,0 – 13,2
Глуховецкое (Украина)	46,0 – 47,9	37,1 – 40,4	0,21 – 0,95	–	–	0,13 – 0,5	0 – 0,53	0 – 0,4	0 – 0,003	13,7 – 13,1
Кыштымское (Россия)	45,7 – 49,2	36,3 – 38,2	0,5 – 2,2	–	–	0,46 – 1,6	0,28 – 0,76	0,39 – 0,80	0 – 0,59	13,7 – 12,1
Ангренское (Узбекистан)	60-64	23 – 28	До 2	–	–	–	–	1,5 - 3		12,2
Обогащенные глины месторождений Казахстана										
Алексеевское	43,7 – 63,3 (48,5)	26,1 – 39,8 (35,41)	0,02 – 9,44 (0,9)		0,1 – 1,48 (0,63)	до 3,65 (ср. 0,2)	до 0,9 (0,28)	0,05 – 5,9 (2,08)	0,02–4,1 (0,14)	11,27- 13,63
Елтайское (щелочной)	50,3	28,2	0,32		0,3	0,15	0,15	4,3	0,2	5,1
Валентиновское	49,8	31,88	1,6		1,66	0,67	0,57	1,06	0,25	10,8
Бисембаевское	47,51	30,25	5,04		1,22	0,52	1,6	2,14	0,18	11,9
Жетыгаринское	47,56	34,01		1,93	0,53	0,15	0,32	2,79	1,16	11,5
Союзное (нормальный)	51,28	36,48	-	-	0,535	0,33	0,09	0,15		12,14
Участок Ярославский (нормальный)	45,98-52,48 (49,02)	34,23-37,03 (35,84)	0,11-2,21 (0,51)	0,1	0,1-2,0 (0,32)	0,01-0,43 (0,17)	0,02-0,41 (0,11)	0,03-1,81 (0,24)	0,02- 0,36 (0,07)	12,8
Участок Ярославский (щелочной)	43,27-50,28 (52,12)	30,96-39,2 (33,07)	0,35-1,78 (0,5)	0,15	0,01-2,64 (0,33)	0,01-0,3 (0,14)	0,04-0,54 (0,18)	1,26-4,88 (2,68)	0,09- 0,83 (0,21)	11,2-14,12
Мугоджарское (Айрюкское)	42 – 53	20,21-37,5	0,4-3,92		0 – 1,54	0,1-0,98	0,08-0,46			3,14-12,1

На основании рассмотрения химических составов установлено, что наиболее перспективны для дальнейших исследований каолины месторождений Алексеевское с содержанием каолинита до 40%, Союзное до 80,6% и месторождения Участок Ярославский до – 90%. Вместе с тем, учитывая то, что каолин месторождения Участок Ярославский имеет низкую прочность на изгиб 0,05-0,37 МПа [20], а у каолина месторождения Алексеевское суммарное содержание оксидов железа и титана более одного процента, сделан предварительный вывод, что последние каолины не однозначно соответствуют требованиям ГОСТ 9169 – 75 для производства электротехнического фарфора.

Для дальнейших исследований нами приняты каолины месторождения Союзное. Выбор этих каолинов обусловлен их основными характеристиками. Кроме этого, было уделено внимание вопросам инфраструктуры, географии месторождения, а также транспортирования сырья и топливно-энергетической базы.

Из глинистых пород бентониты используются в качестве пластифицирующих добавок в фарфоровых массах. Это сырье обладает высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью.

По составу обменных катионов коллоидные сорта бентонитов делятся на щелочные (натриевые), щелочно-земельные (кальциевые, магниевые), а также на смешанные, в которых содержание щелочных и щелочно-земельных компонентов равное. По своим свойствам бентонитовые глины чрезвычайно неоднородны [5, 22-26].

Многочисленные казахстанские месторождения бентонитовых глин изучены только как источники керамзитового сырья, адсорбционный материал, материал для бурового раствора и как пластификатор для производства кирпича. Местные производства хозяйственно-бытового фарфора ориентированы на привозные бентониты, в частности, из Огланлинского месторождения Туркмении.

В то же время Республика располагает таким месторождением бентонитовых глин как Таганское, которое является не только лучшим в

Казахстане, но и в мире. Уникальность его заключается в содержании монтмориллонита в своем составе до 96,3 %.

В качестве кремнеземистого компонента в технологии фарфора используется достаточно чистый кварцевый песок. Кварцевый песок для производства фарфора должен соответствовать требованиям ГОСТ 7031-75 «Песок кварцевый для тонкой керамики. Технические условия».

К кремнеземистым материалам, потребляемым электроизоляторным производством, предъявляются специальные технические требования. Они должны содержать, мас. %: SiO_2 не менее 97,0; Fe_2O_3 не более 0,2; TiO_2 не более 0,10; CaO не более 0,25 и зерен крупнее 1,5 мм не более 0,25 [27].

В электроизоляторном производстве Украины и России широко используются кварцевые пески Авдеевского месторождения Донецкой области [27].

Керамические производства Казахстана используют кварцевые пески Мугоджарского и Талдыкурганского (Казахстан), Ташлинского и Чупинского месторождений (Россия).

Анализ качественных характеристик кварцевых песков на предмет пригодности их в качестве сырья для изготовления электротехнических материалов, так же как и глинистых пород, производили путем сравнения свойств местных песков со свойствами песков месторождений других стран, используемых при производстве электрокерамики [21], и с требованиями ГОСТ 7031-75, ГОСТ 22551-77.

Химические составы кварцевых песков и требования, предъявляемые к ним, приведены в таблице 1.4. Из данных, приведенных в таблице 1.4, следует:

- по массовой доле диоксида кремния (SiO_2) предъявляемым требованиям отвечают пески месторождений Мугоджарское, Апановское, Айсарлинское, Аральское, а пески упомянутых остальных месторождений с массовой долей SiO_2 в пределах 93,5-95,8 могут быть использованы после несложного обогащения;

Таблица 1.4 - Химический состав кварцевых песков месторождений СНГ и Казахстана

Месторож- дение	Содержание оксидов, % по массе												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Δm _{пр}
Люберецкое (Россия)	99,5- 98,6		0,06- 0,8	0,1-0,2	0,1-0,2	0,04- 0,1		-	0,1				0,08- 0,02
Авдеевское (Украина)	96,6- 98,8		2,7-0,7	0,1-0,2	0,2-0,6	0,1-0,2		-	-				0,1-0,3
Ташлинское (Россия)	99,3- 99,7		0,3-0,2	0,04	0,06	0,03		0,04- 0,1	-				0,1-0,4
Мугоджарс- кое	97,84- 98,65 (98,11)	0-0,017 (0,05)	0,19- 0,69 (0,39)	0,02- 0,48 (0,15)	0-0,7 (0,16)	0-0,44 (0,11)	0,02- 0,39 (0,04)	0,03- 0,47 (0,13)	0,12- 0,48 (0,14)				
Апановское	92,41- 99,65 (97,65)	0,059- 0,322 (0,16)	0,10- 3,22 (0,82)	0,083- 0,78 (0,28)	0,10- 0,42 (0,40)	0,029		0,07- 0,22 (0,118)	0,24- 0,62 (0,359)	- 0,17 (0,006)			0,05- 0,74 (0,318)
Айсарлин- ское	96,77- 99,52	0,02- 0,13	0,23- 2,1	0,04- 0,5						0,01- 0,021			
Аральское	95,4- 98,84 (97,35)	0,042- 0,114 (0,066)	0,16- 1,01 (0,48)	0,09- 1,7 (0,37)	0,16- 0,95 (0,26)	Менее 0,5	0,004- 0,009 (0,006)	До 0,5 (0,09)	0,02- 0,26 (0,081)		0,05- 0,15 (0,076)	До 0,108 (0,022)	До 0,49 (0,13)
Грунч- Булакское	91,04- 97,30 (94,32)	0,02- 0,21 (0,11)	0,92- 4,68 (2,36)	0,05- 0,58 (0,21)	0,06- 0,99 (0,22)	0,02- 0,60 (0,15)			0,28- 1,61 (0,99)	До 0,005 (0,001)			0,29- 0,98 (0,57)
Каратобин- ское	90,53- 95,82 (93,5)		2,82- 6,91 (4,3)	0,15- 0,35 (0,18)	0,12- 0,67 (0,38)	0,17- 0,24 (0,20)		0,47- 0,70 (0,60)	0,38- 0,57 (0,39)				0,33- 0,87 (0,50)

- по массовой доле Fe_2O_3 предъявляемым требованиям отвечают пески месторождений Мугоджарское, Айсарлинское (0,04-0,5), Грунч-Булакское, Каратобинское (0,21);

-по массовой доле TiO_2 предъявляемым требованиям отвечают пески месторождений Мугоджарское, Грунч-Булакское (0,11), Каратобинское, Аральское;

-по массовой доле CaO в песках предъявляемым требованиям отвечают пески месторождений Мугоджарское, Грунч-Булакское и Каратобинское;

Таким образом, в качестве отощающего компонента для сырьевой массы при производстве электрофарфора могут быть рекомендованы пески Мугоджарского месторождения, которые соответствуют требованиям ГОСТа 7031-75 и сопоставимы по своим свойствам со свойствами песков, применяемых в мировой практике для изготовления подобных изделий.

Пески Аральского, Каратобинского и Грунч-Булакского месторождений также могут быть рекомендованы для использования их при производстве электрофарфора, после приведения к норме отдельных показателей не вполне соответствующих требованиям ГОСТа или учета этих отклонений при расчете сырьевой массы.

Для производства бытового и высоковольтного фарфора в Японии, Китае и Корее широко используются так называемые керамические, или фарфоровые камни, представляющие собой окварцованные, серицитизированные или каолинизированные кислые эффузивные горные породы. Фарфоровые камни разрабатываемых месторождений имеют серицитово-кварцевый, серицитово-каолинитово-кварцевый или полевошпатово-серицитово-кварцевый состав. Они содержат почти все необходимые компоненты фарфоровой и фаянсовой массы - глинозем, кремнезем, щелочи. Они отличаются большой однородностью, весьма низким содержанием красящих оксидов железа, титана и марганца, а также весьма мелкозернистой структурой. Благодаря этим особенностям состава и структуры фарфоровых камней удастся получить фарфор более высокого качества [28, 29].

В России известно Гусевское месторождение (Приморский край) фарфоровых камней. Эти породы представляют большой интерес для использования в изоляторных и других тонкокерамических массах. В фарфоровые массы гусевский камень вводят до 50 %, в этих массах он служит заменителем части каолина, кварцевого песка и кварца, полевого шпата и повышает белизну и просвечиваемость фарфора [5].

К полевым шпатам, применяемым в керамическом производстве, относятся ортоклаз и микроклин $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. В них в виде примесей всегда присутствуют Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO и др. Запасы качественного полевого шпата являются ограниченными, в связи с этим в производстве высоковольтного электротехнического фарфора используются кварц-полевошпатовые породы – пегматиты [21].

Наиболее широко применяют полевые шпаты щелочной группы, особенно калиевый полевой шпат – ортоклаз и микроклин, по химическому составу не отличающийся от ортоклаза.

Изоляторные заводы СНГ используют для производства фарфора пегматиты Токаровского, Елисеевского, Приладожских, Алапаевского, Баргинского и других месторождений, представляющие собой смесь полевого шпата с кварцем [27].

В свое время Всесоюзный научно-исследовательский институт электрокерамики рекомендовал к использованию в производстве высоковольтных изоляторов высококалийное полевошпатовое сырье месторождения Асу-Булак (Восточно-Казахстанская область). Применение полевого шпата Асу-Булакского месторождения на Великолукском заводе электротехнического фарфора позволило снизить потери от брака и улучшить качество высоковольтных изоляторов [30].

Заводы бытового фарфора Казахстана используют полевой шпат и пегматит Чупинского месторождения (Карелия) и полевой шпат Белогорского месторождения (Казахстан).

1.3 Составы шихт и технология получения электротехнического фарфора

К электротехническому фарфору предъявляются наиболее высокие требования в отношении технических свойств – физико-механической прочности, диэлектрических потерь, пробивного напряжения, термостойкости. Этим требованиям могут удовлетворять лишь плотные спекшиеся изделия с однородной структурой и минимальной пористостью. Для получения фарфора электротехнического назначения используют специально приготовленные массы, а также особые технологические режимы, которые отличаются от режимов изготовления хозяйственного фарфора [3].

Технологический процесс производства электротехнических керамических изделий включает в себя следующие основные этапы производства: подготовка сырьевых материалов, приготовление формовочной массы, оформление изделий, сушка изделий, глазурирование и обжиг изделий. В отдельных случаях обожженные изделия подвергаются дополнительной механической обработке. На рисунке 1.1 представлена типовая технологическая схема производства электротехнического фарфора [31].

Структура хорошо обожженного фарфора должна характеризоваться равномерным распределением содержащихся в нем фаз (кристаллической и стеклофазы), размерами остаточного кварца меньше 10 – 12 мкм, расплавившимися зернами полевого шпата без видимых контуров и незначительной пористостью [1].

Фарфоровые массы и режим их обжига оказывают влияние на структуру, фазовый состав и свойства изделий. Для приблизительной оценки их фазового состава можно исходить из диаграммы равновесных состояний системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ [1]. Точки, отвечающие известным составам фарфора, располагаются в поле кристаллизации муллита вдоль соответствующих изотерм [32].

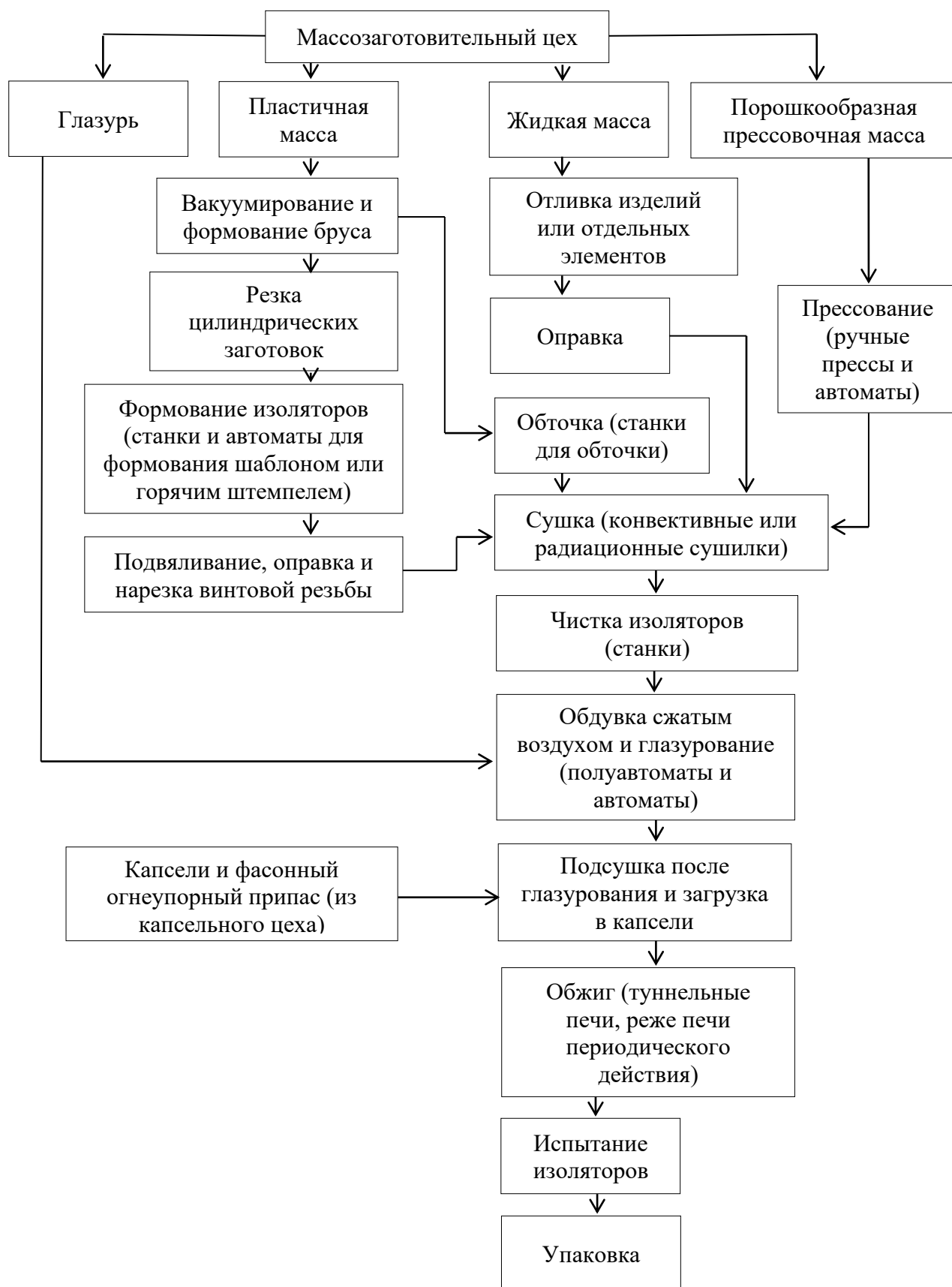


Рисунок 1.1 – Типовая технологическая схема производства электроизоляционного фарфора

1.4 Факторы, определяющие фазовый состав, структуру и свойства электроизоляционных керамических материалов

Рост требований к электрическим и физико-механическим свойствам электроизолирующих фарфоровых изделий, а также неуклонное истощение запасов традиционно используемых сырьевых материалов приводят к необходимости поиска новых составов масс электротехнического фарфора с привлечением в технологию производства ранее не использованных видов минерального сырья.

Улучшение свойств фарфора может быть достигнуто изменением минералогического состава масс, значительным повышением дисперсности исходных сырьевых материалов, введением новых компонентов, обеспечивающих образование более прочной кристаллической, а также стекловидной фазы фарфора, введением небольших добавок-минерализаторов и др. [31, 33-35].

Содержание и соотношение каждого из компонентов, используемых в технологии электротехнического фарфора, влияют на основные физико-механические и электрические свойства готовых изделий.

Кварц в качестве отошающих материалов способствует уменьшению воздушной и огневой усадок изделий [36]. В процессе спекания он взаимодействует с другими компонентами обжигаемой фарфоровой массы с образованием новых соединений, определяющих технические свойства получаемого фарфора.

Увеличение содержания кварца до 40 % способствует повышению прочности и термостойкости фарфора. Использование кварца в керамических массах благоприятно сказывается на формировании черепка изделия [37-39].

Количество не растворившегося кварца в черепке фарфора колеблется в пределах 12-25 % [40].

Получение фарфора с высокими прочностными показателями и термической стойкостью возможно за счет уменьшения количества остаточного кварца, который является источником структурных напряжений в нем. Они

связаны с разными показателями термического расширения стеклофазы и α -кварца и с полиморфными изменениями кремнезема. Возникающие напряжения в черепке можно существенно снизить. Это достигается повышением дисперсности кварца [1, 41-43].

Полевые шпаты в фарфоровой массе используются в качестве плавня, обеспечивающего формирование в процессе обжига стеклофазы. При высоких температурах в расплаве полевого шпата растворяются другие компоненты массы с образованием пиропластичного тела, противостоящего деформирующим силам. Наиболее устойчивой при обжиге становится фарфоровая масса с большим содержанием калиевого полевого шпата, в особенности ортоклаза, который плавится при 1170 °С, образуя вязкий расплав и лейцит.

Каолин вводят в состав фарфоровых масс в сыром и обожженном виде. Он повышает физико-механическую и термическую прочность получаемых изделий, улучшает их химическую стойкость и белизну. Это связано с образованием муллита в процессе обжига. Первичный муллит возникает в результате дегидратации каолина и является самостоятельным процессом. Образование вторичного муллита из каолина находится в тесной связи с расплавом полевого шпата, который создает условия для кристаллизации игольчатого муллита. Образование муллита в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ представлено на рисунке 1.2.

С увеличением степени муллитизации возрастает механическая и электрическая прочность, улучшается химическая и термическая стойкость фарфоровых изделий [44-46].

Глины придают массам пластичность и спекаются таким образом, что происходящие при этом упрочнение и уплотнение не вызывают потери формы изделий.

Повышение качественных характеристик фарфоровых изделий возможно более тонким измельчением исходных сырьевых компонентов.

С повышением дисперсности отощающих материалов существенно повышается механическая и электрическая прочность фарфора, улучшается однородность структуры материала, ускоряются химические превращения при

твёрдофазовом взаимодействии и жидкостном спекании, уменьшается количество зерен кварца в остатке, повышая как следствие механическую прочность и термостойкость.

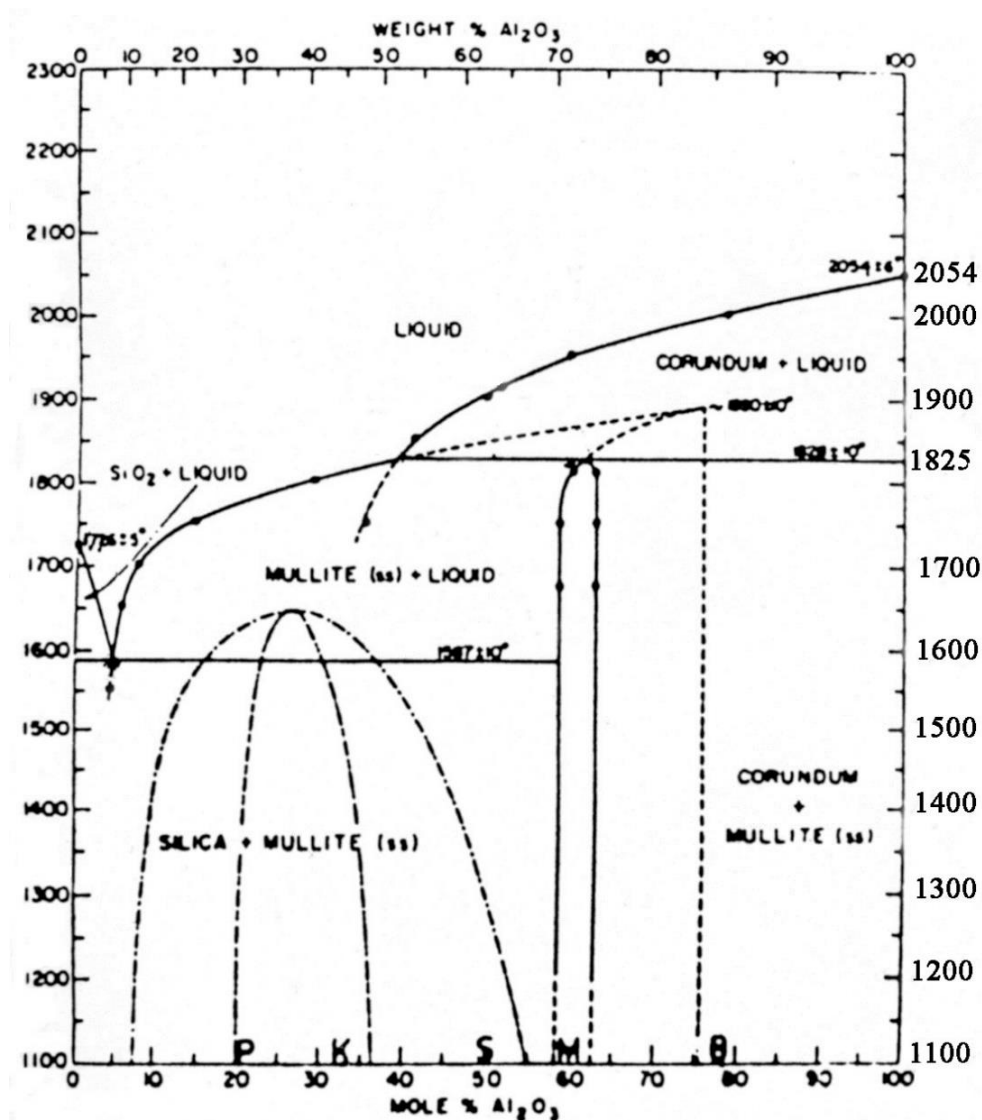


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - SiO_2 по Боуэну и Грейгу

Вместе с тем, переход к более высокой дисперсности отощающих материалов приводит к нежелательным изменениям ряда свойств фарфоровой массы.

Минеральные добавки, так называемые минерализаторы, вводимые в незначительных количествах в состав массы, оказывают существенное влияние на технические характеристики готовых изделий. Присутствие их в керамических

массах снижает температуру спекания и значительно усиливает муллитообразование в фарфоре, что непосредственно отражается на свойствах готового продукта. Использование минеральных добавок имеет важное практическое значение в производстве всех без исключения керамических материалов [47-53].

1.5 Возможности создания производства электротехнического фарфора с повышенными свойствами на основе минерального сырья Республики Казахстан.

Республика Казахстан в настоящее время не имеет собственных производств по выпуску электротехнического фарфора, эти материалы поставляются в страну из стран дальнего и ближнего зарубежья. Действующие в республике промышленные предприятия по изготовлению керамических изделий хозяйственно-бытового назначения используют минеральное сырье месторождений России, Узбекистана, Украины, Туркменистана. Минерально-сырьевая база Казахстана для производства электротехнического фарфора целенаправленно пока не изучалась. В то же время Республика располагает перспективными месторождениями керамического сырья – каолинов, глин, кварцевого песка, маршаллита, полевого шпата, талька, гранита, волластонита и пиррофиллита, которые могут быть использованы в производстве электрофарфора.

Анализ химического и вещественного составов силикатных природных ресурсов Республики Казахстан выявил наличие ряда месторождений, являющихся потенциальными шихтовыми компонентами производства электроизоляционных материалов из фарфора, это:

- каолины Союзного, Алексеевского и Елтайского месторождений;
- глины Нижне- и Верхне-Ашутского, Берлинского, Березовского, Северного, Танкерисского месторождений;
- кварцевые пески Аральского и Мугоджарского месторождений;
- кварц-полевошпатовые пески Елтайского месторождения;

- полевые шпаты Сарыбулакского, Бисембаевского, Асу-Булакского, Елтайского, Белогорского, Караоткельского месторождений и Жалгызского, Жельтауского проявлений;
- фарфоровые камни Кулантобинского месторождения;
- волластонит Верхне-Бадамского месторождения;
- пиррофиллит Спасского месторождения.

Следует подчеркнуть, что Юг Казахстана располагает рядом рудопроявлений и месторождений, в исследованиях которых внимание в свое время не акцентировалось на пригодность их полезных ископаемых для электротехнического фарфорового производства, хотя перспективность многих из них, на наш взгляд, не вызывает сомнения.

Исследования минерального сырья отечественных месторождений с целью определения возможности их использования для производства электротехнических изделий, а также разработка составов масс и технологии получения фарфора на основе исследованных сырьевых компонентов являются весьма актуальными. Полученные результаты позволят решить проблемы импортозамещения в сырье и готовой продукции в данной отрасли.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. В Республике Казахстан электротехнический фарфор пока не выпускается, а действующие заводы по выпуску хозяйственно-бытовых изделий из фарфора в основном ориентированы на сырьевые материалы из стран зарубежья. Обзор многочисленных материалов свидетельствует о значительном истощении запасов сырья в традиционных месторождениях этих стран.

В сложившейся ситуации исследования по разработке технологии производства фарфора на основе не использованного ранее отечественного минерального сырья представляются своевременными и весьма полезными.

2. Анализ химического и вещественного составов ранее детально разведанных месторождений глинистого сырья показал, что на территории Республики имеются перспективные источники глин, каолинов и бентонитовых глин, которые могут быть опробованы в технологии производства электротехнического фарфора.

3. Республика располагает огромными запасами потенциальных отощающих компонентов керамического производства— жильного кварца, кварцитовых залежей, кварцевых песков, маршаллитов, пегматитовых полевых шпатов, обогащенных альбитами гранитов, перлитов, скарновых волластонитов и талька.

4. Систематические исследования по использованию маршаллита и волластонита в керамических массах в научной литературе единичны, имеются данные об использовании маршаллита с диопсидом в технологии низкотемпературного фарфора. В технологии электротехнического фарфора исследования по использованию маршаллита и волластонита отсутствуют.

Отечественная нерудная минерально-сырьевая база с ее разнообразием и широким выбором необходимых для фарфора видов полезных ископаемых— реальная основа производства высоковольтного электротехнического фарфора.

ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная работа направлена на разработку составов и технологии получения электротехнического фарфора с улучшенными свойствами. Достигается это повышением дисперсности кварцсодержащего компонента в фарфоровой массе за счет природного тонкодисперсного кремнеземистого сырья – маршаллита, а также введением минерализующих добавок – 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 керамo-технологических и диэлектрических свойств;
- определение наиболее оптимального варианта технологии синтеза;
- практическое опробование технологии, получение опытных образцов и их испытания.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

2.1 Характеристика исходных сырьевых материалов

2.1.1 Глинистое пластичное минеральное сырье – каолины, беложгущиеся тугоплавкие глины

Одними из наиболее важных компонентов фарфоровых масс являются каолины, введение которых обеспечивает увеличение прочностных показателей готовых изделий за счет формирования при обжиге кристаллической фазы муллита. Качества обогащенного каолина обусловлены его химическим и минеральным составом, дисперсностью, низкой диэлектрической проницаемостью и другими ценными свойствами.

Химический состав каолинов месторождения Союзное приведен в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Химический состав 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

Минеральный состав исследуемых каолинов был рассчитан нами на основании петрографического, рентгенофазового и химического анализов. Минеральный состав каолинов месторождения Союзное следующий: каолинит – 71-87 %, гидрослюда 5-7%, кварц – 6-8 %, прочие 2-4 %.

Глины придают фарфоровым массам формовочные и литьевые свойства, механическую прочность в воздушно-сухом состоянии и необходимые эксплуатационные свойства: механическую прочность и химическую стойкость после обжига [37, 54-58].

Химический состав обогащенной глины Берлинского месторождения приведен в таблице 2.1.

Гранулометрический состав обогащенных и необогащенных глинистых материалов приведен в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Гранулометрический состав глинистых сырьевых материалов

Наименование минерального сырья, месторождение	Содержание частиц, %, в зависимости от размеров их, мм							
	менее 0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,05	0,05-0,1	0,1-0,5	0,5-1,0	более 1,0
Каолин необогащенный, Союзное	25,50	8,71	8,00	12,14	3,45	21,34	18,33	2,53
Каолин обогащенный, Союзное	46,91	16,03	14,72	22,34	-	-	-	-
Глина необогащенная, Берлинское	74,3	13,2	9,1	2,3	0,3	0,5	0,12	0,18
Глина обогащенная, Берлинское	75,12	13,35	9,2	2,33	-	-	-	-

2.1.2 Непластичное минеральное сырье – кварцевый песок, полевой шпат, волластонит, маршаллит

В составе электротехнического фарфора принято использовать кварцевый песок, молотый кварц, молотый бой неглазурованных изделий, прошедших обжиг (шамот), дегидратированную при 600-750°C глину и др. Введение отошающих материалов в шихту фарфоровых масс позволяет регулировать технологические свойства формовочных масс и литейные свойства шликера, а также получать изделия с заданными свойствами. Отошающие материалы снижают пластичность масс и, следовательно, уменьшают усадку изделий и препятствуют деформации изделий в сушке и обжиге. Количество вводимых в массы отошающих материалов, их природа, зерновой состав и температура обжига изделий влияют на прочность, водопоглощение и другие свойства фарфора. Содержание отошающих материалов доходит до 40% [5, 59-61].

В производстве фарфора используют достаточно чистые кварцевые пески. Этот компонент должен отвечать требованиям ГОСТ 7031-75 «Песок кварцевый

для тонкой керамики. Технические условия», ГОСТ 22551-77 «Песок кварцевый, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности» [27, 59, 62].

Минеральный состав кварцевого песка месторождения Мугоджарское: кварц 98-99 %; полевой шпат 0,3-1 %; редко – ильменит, турмалин, амфибол, эпидот, обломки кремнистых пород. Химический состав кварцевых приведен в таблице 2.3

В качестве плавней в производстве фарфоровых изделий используют полевые шпаты, пегматиты, перлиты, мел, доломит, тальк, нефелиновые сиениты, сподумен и другие. Плавни вводят в состав масс от 5 до 30 % для снижения температуры обжига.

При увеличении количества плавней в обжигаемом материале возрастает количество образующейся стекловидной массы, в результате чего улучшается просвечиваемость фарфоровых изделий в тонком слое, уменьшается пористость и увеличивается прочность фарфора [5, 63-66]. Химический состав полевых шпатов приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав непластичных 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	-	-	-

Добавка волластонитов в керамические массы уменьшает их усадку при спекании и увеличивает прочность изделий, что связано с образованием тугоплавкого анортита и кристобалита. Благодаря игольчатой форме кристаллы волластонита способствуют лучшему увлажнению и перемешиванию керамической массы, повышают прочность сырца и способствуют более быстрому удалению воды при сушке (таблица 2.3).

Гранулометрический состав отощающих материалов приведен в таблице 2.4

Таблица 2.4 – Гранулометрический состав непластичных сырьевых материалов

Наименование минерального сырья, месторождение	Содержание частиц, %, в зависимости от размеров их, мм							
	менее 0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,05	0,05-0,1	0,1-0,5	0,5-1,0	более 1,0
Кварцевые пески, Мугоджарское	-	-	-	5,45	2,53	91,70	0,20	0,12
Маршаллиты, Мансурата	10	29,15	47,23	4,13	1,18	5,30	2,61	0,4

Маршаллиты представляют собой рыхлую или слабоуплотненную горную породу, состоящую из неокатанных частиц кварца преимущественно алевритовой размерности с небольшой примесью более крупных частиц. Это остаточный продукт выветривания окремнелых известняков или кварцитов и некоторых других существенно кремнистых пород.

Относительно высокое содержание Al_2O_3 в составе маршаллитов месторождения Мансурата объясняется присутствием в них примесей в виде каолинита (таблица 2.3).

2.2 Методы исследований

Химический анализ в технологии керамических изделий широко используется для определения составов огнеупорных и тугоплавких глинистых и отощающих сырьевых материалов, глазурей и самого фарфора. В зависимости от конкретных задач исследования этот анализ может быть выполнен различными методами и с различной полнотой охвата присутствующих химических компонентов.

В разрабатываемой нами технологии важна роль глинистых компонентов, определяемая содержанием свободных кремнезема и глинозема, а также количеством железа, входящего в состав минералов-примесей, CaO и MgO , карбонатов, органического вещества и потери при прокаливании. Для их определения, как это принято в керамическом производстве, были использованы ускоренные методы химического анализа.

Известно, что валовый химический анализ является решающим для предварительной оценки возможностей использования глины в силикатной промышленности.

Все химические анализы выполнялись в соответствии с требованиями ГОСТ 19609.0-89 – ГОСТ 19609.23-89. Каолин обогащенный. Методы испытаний. ГОСТ 21216.9 -93. Сырье глинистое. Метод определения свободного кремнезема. ГОСТ 26318.0-84 – ГОСТ 26318.14-84. Материалы неметаллорудные. Методы испытаний. ГОСТ 2642.0-97 – ГОСТ 2642.6-97. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы анализа.

Гранулометрический анализ. При проведении гранулометрического анализа выполнялся ряд условий: анализируемые пробы были представительными, при подготовке к анализу и в процессе анализа пробы не должны химически взаимодействовать с окружающей средой.

Известно, что гранулометрический состав представляет собой развернутую характеристику материала, от которого зависят важнейшие его свойства. Тонину помола шликера и измельченных каменистых материалов определяли по величине остатка на сите № 0063 по методике, приведенной в «Практикуме по технологии керамики и огнеупоров» [67-71].

Содержание тонкодисперсных фракций определяли по ГОСТ 21216.2, содержание крупнозернистых включений – по ГОСТ 21216.4.

Рентгенофазовый анализ. Широкое применение рентгенофазового анализа при выполнении данных исследований определено важным преимуществом этого метода, позволяющего изучать агрегатные массы материала, включая скрытокристаллические и тонкодисперсные вещества. Порошковая дифрактометрия, например, полиминеральных тонкодисперсных глинистых и аналогичных по тонкости фарфоровых масс дает возможность достаточно надежно определять по параметрам кристаллических решеток минеральные фазы и оценить их массовые соотношения

Рентгенофазовый анализ нами проводился на приборе ДРОН – 3 с рентгеновской трубкой 2,0 БСВ 24-Cu с медным излучением и никелевым

фильтром на образцах в виде порошка. Диапазон углов перемещения детектора отсчитывался по шкале гониометрического устройства и по отметкам на диаграммной ленте самопишущего потенциометра. Скорость вращения счетчика 4 град/мин. Рентгенограммы снимали при напряжении в трубке 20 кВ и силе тока 20 А.

Дифференциально-термический анализ. В качестве минерального сырья нами в работе, как отмечалось, опробован ряд глинистых горных пород. Особенно при определении минерального состава этих тонкодисперсных полиминеральных веществ роль термического анализа очень высока. С другой стороны, дифференциально-термический анализ нами был использован для изучения процессов полиморфного превращения, реакции соединения, диссоциации, дегидратации, плавления и др., происходящих в разработанных сырьевых шихтах при их термической обработке.

Термические анализы выполняли на венгерском дериватографе Д-102 системы Ф.Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Данный прибор позволяет одновременно проводить запись четырех кривых нагрева: ДТА, ТГ, ДТГ и Т. Нагрев пробы проводился от 20 °С до 1000 °С со скоростью 10 градусов в минуту. Чувствительность гальванометра составляла: ДТА – 1/10, ДТГ – 1/10, ТГ – 1 мг. В качестве инертного вещества использовался прокаленный глинозем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тигли использовали алундовые. В качестве атмосферной среды служит воздух помещения. Навески образцов составляли по 500 мг.

Электронная микроскопия широко использован для изучения глинистых и других компонентов разработанных масс, минерального состава и структуры синтезированного электротехнического фарфора. Данный метод, как установлено при выполнении работы, эффективен для определения видов, форм и размеров новообразований в фарфоровой массе, а также установления возможных морфологических и иных дефектов.

В работе использован современный многоцелевой растровый электронный микроскоп серии JSM-6490LV (JEOL.Ltd, Япония, 2007 г.в.) с мощным программным обеспечением, компьютерным контролем. Электронный микроскоп

JSM-6490LV имеет 2 приставки (Oxford Instruments) для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy350, текстурного анализа поликристаллических и кристаллических образцов HKL Basic.

2.3 Определение физико-механических, термических и электротехнических свойств

Воздушная усадка. Изменение размеров фарфоровых образцов при их высушивании происходит за счет испарения влаги в материале. Процесс усадки изделий продолжается до определенных значений. Определение значений воздушной усадки необходимо для контроля поведения фарфоровых изделий в процессе сушки, установления необходимой скорости повышения температуры с целью получения изделий с заданными размерами.

Для определения воздушной усадки образцов массу с нормальной рабочей консистенцией раскатывали деревянной или металлической скалкой, толщина слоя массы составляла 8 мм, затем формочкой вырезали плитки размером 60x30x10 мм. Их укладывали на пластмассовые или стеклянные плиты. На всех отформованных образцах были нанесены порядковые номера, на расстоянии 50 мм ставились диагональные метки. Время высушивания всех плиток на воздухе составляло 24 часа. Далее высушенные на воздухе образцы досушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 часа. После сушки определяли расстояние между диагональными метками образца. Среднее арифметическое значение испытаний пяти образцов принимали за показатель воздушной усадки.

Определение воздушной усадки соответствует ГОСТ 19609.20-89 и методике, изложенной в «Практикуме по технологии керамики» [72].

Огневая и полная усадка. Огневую усадку определяли на тех же образцах, которые использовали для определения воздушной усадки. Высушенные плитки обжигали в муфельной печи при различных температурах до достижения пережога. Для контроля температуры в зону обжига помещали термопару.

Полную усадку определяли суммированием воздушной и огневой усадок.

Определение пластичности. Пластичность глиняного теста зависит от количества добавленной воды. Определяя содержание воды, необходимое для придания тесту пластических свойств, можно оценить пластичность.

Верхний предел пластичности – влажность, при которой глиняное тесто из пластичного переходит в текучее состояние. Нижний предел пластичности или граница раскатывания – влажность, при которой глиняная масса разрушается как хрупкое тело. Разность между указанными пределами пластичности называется числом пластичности. Определение пластичности глинистых компонентов, основанное на нахождении интервала влажностей, проводили по ГОСТ 21216.1-93.

Определение спекаемости. Спекание – процесс, в результате которого глинистые материалы или керамические изделия обычно уплотняются и упрочняются. Мерой процесса спекания является изменение таких свойств материала, как водопоглощение, пористость, кажущаяся плотность и огневая усадка, а для некоторых материалов признаком спекания является изменение внешнего вида.

Различают понятия «температура спекания» и «температурный интервал спекшегося состояния». Определение этих двух важных характеристик для глин и керамических масс позволяет установить оптимальную температуру обжига. За интервал спекания глин принята разность между температурой вспучивания и температурой, при которой водопоглощение образцов достигает 5 % или разность температур спекания и огнеупорности.

Определение спекаемости глин проводили по ГОСТ 21216.9-93.

Определение водопоглощения. Водопоглощение обожженных изделий определяли по ГОСТ 26093-84 [73]. Образцами для испытания служили куски обожженных изделий массой от 30 до 50 г. Отбор образцов проводили с учетом трещин, которые могли образоваться при откалывании. Выбранные куски изделий помещали в сосуд с дистиллированной водой, при этом следили за тем, чтобы толщина слоя воды над образцами была не менее 50 мм. Под водой образцы

находились в течение 24 часов, затем их кипятили. Время кипячения – 3 часа. По истечении 24 часов влажной тряпкой удаляли воду с поверхности образцов. Далее образцы взвешивали и сушили при температуре 250 ± 5 °С в течение 6 часов. Охлажденные в эксикаторе куски изделий повторно взвешивали. Среднее значение водопоглощения вычисляли как среднеарифметическое нескольких определений водопоглощения образцов.

Определение огнеупорности. Для определения огнеупорности глин были изготовлены образцы в форме усеченной трехгранной пирамиды. Пироскопы подсушивали на воздухе в течение 24 ч, а затем досушивали в сушильном шкафу при температуре 105 – 110 °С. Огнеупорность образцов определяли по температуре падения пироскопов. Определение огнеупорности соответствует ГОСТ 21216.11 – 93.

Определение термостойкости. Термическую стойкость в работе определяли в соответствии с методикой, приведенной в «Практикуме по технологии керамики» [72]. По данной методике образцы нагревают в муфельной печи с выдержкой в течение 30 минут при необходимой температуре и резко погружают в емкость с водой для охлаждения. Эти циклы повторяют до появления трещин на всех испытываемых образцах.

Испытания проводили на цилиндрических образцах диаметром и высотой 25 мм. Число образцов было шесть. При первом цикле в печи устанавливали температуру на 100 °С выше температуры охлаждающей воды. Охлажденные образцы высушивали и определяли наличие трещин в них. В каждом последующем цикле температурная разность увеличивалась на 10 °С. Среднее значение температур разрушения образцов принимали за показатель термической стойкости.

Определение электрической прочности. Электрическая прочность – характеристика фарфора электроизоляционного назначения, с помощью которой оценивают его способность противостоять разрушению под воздействием высоких напряжений.

Всякий диэлектрик, находясь в электрическом поле, теряет свойства изолирующего материала, если напряженность электрического поля превысит критическое значение. Это явление носит название пробоя диэлектрика или нарушения его электрической прочности. Электрическое напряжение, при котором происходит пробой изделия, называется пробивным напряжением, а соответствующая напряженность поля, вызывающая пробой материала диэлектрика, - пробивной напряженностью [74].

Электрическую прочность фарфора определяли по ГОСТ 24409-80 [75]. Для испытаний использовали образцы в виде дисков со сферической выточкой.

Определение предела прочности при сжатии. Прочность при сжатии керамических материалов находится в прямой зависимости от их структуры. Она изменяется в зависимости от состава и строения материала, технологии изготовления образцов, а также от условий получения конкретного вида изделий.

В работе для испытания предела прочности при сжатии использовали образцы в форме цилиндра, диаметр и высота которого составляли 25 мм. При подборе образцов для испытаний следили за тем, чтобы они были без видимых дефектов. В верхней и нижней частях отобранных образцов измеряли диаметр цилиндра и определяли их среднее сечение. Испытания проводили на прецизионных прессах. На плиту пресса образцы устанавливали таким образом, чтобы закрепленные сверху и снизу их резиновые прокладки устраняли влияние различных дефектов и неровностей поверхности образцов. Нагрузка на испытываемые образцы подавалась с постоянной скоростью. Испытания каждого образца проводили до их разрушения.

Испытания образцов на прочность при сжатии соответствует ГОСТ 24409-80.

Определение предела прочности на изгиб. Предел прочности при изгибе определяют как на изделиях, так и на специально отформованных образцах. В качестве образцов для испытания используют балочки прямоугольного, квадратного и круглого сечений. Соотношение длины и размеров сечения должно быть в пределах 7-10.

В работе для определения предела прочности при изгибе были применены прямые и без видимых дефектов балочки круглого сечения, длиной 120 мм и диаметром 10 мм. Испытания керамических образцов проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 24409-80.

2.4 Методология работы

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.

На начальном этапе проводится исследование основных видов природного минерального сырья Республики Казахстан, пригодных для использования в производстве электротехнического фарфора.

Проводится установление оптимального количества добавок, которое необходимо ввести в фарфоровые массы. Исследуются фазовые и структурные изменения при нагревании керамических масс с добавками волластонитов. Устанавливается зависимость физико-механических свойств фарфоровых образцов от содержания волластонитов в составах масс.

На рисунке 2.1 представлена структурно-методологическая схема работы.

Далее проводится установление возможности применения природных высокодисперсных кремнеземсодержащих материалов – маршаллитов в фарфоровых массах взамен кварцевых песков. Исследуются механизмы формирования структуры, процессы зарождения и роста кристаллических новообразований в керамических массах с маршаллитами.

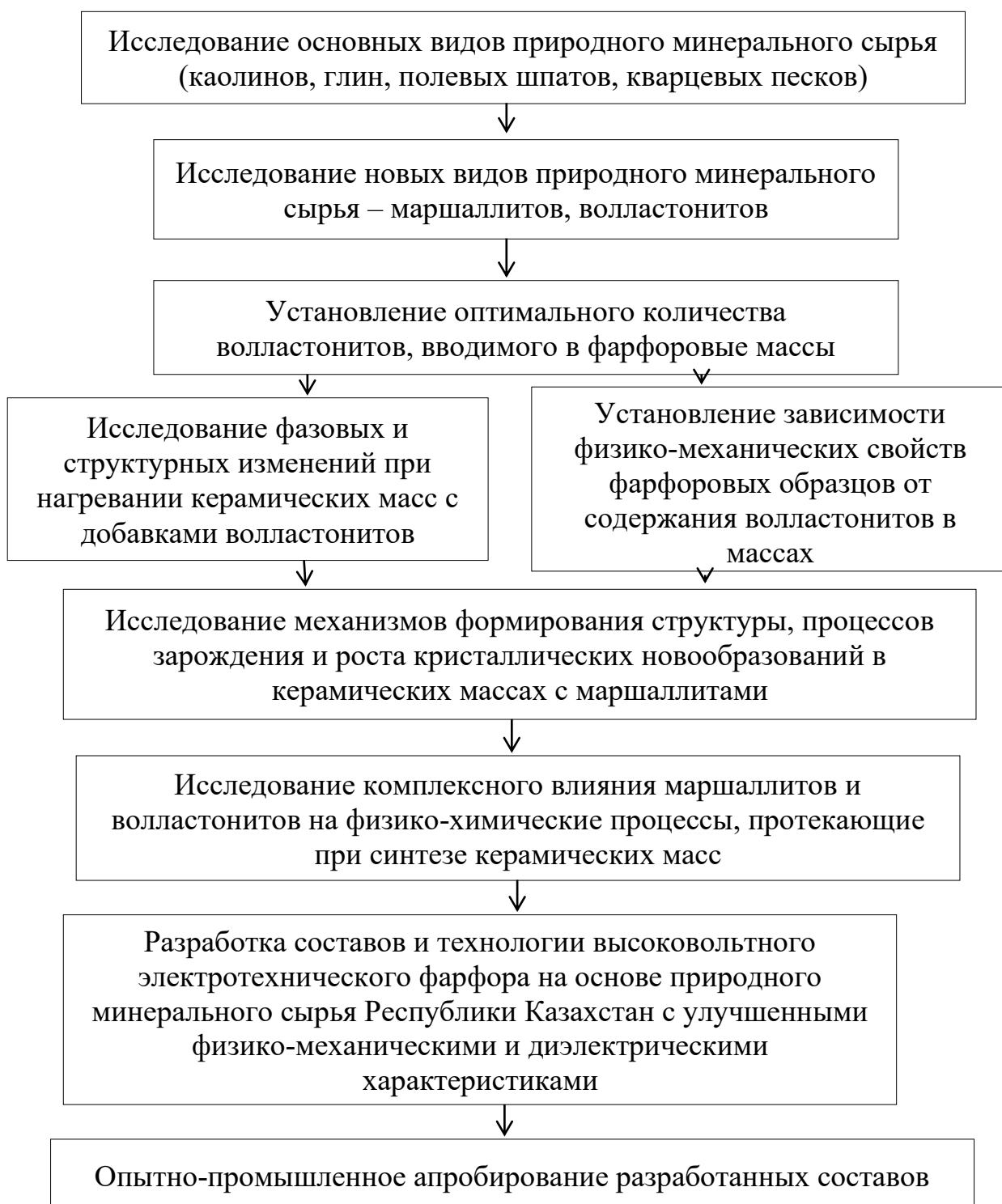


Рисунок 2.1 – Структурно-методологическая схема работы

На следующем этапе исследуется комплексное влияние маршаллитов и волластонитов на физико-химические процессы, протекающие при синтезе керамических масс. Проводится определение физико-механических и

электротехнических характеристик опытных фарфоровых образцов с добавками волластонитов и маршаллитов.

На заключительном этапе исследования разрабатываются составы и технология высоковольтного электротехнического фарфора на основе природного минерального сырья Республики Казахстан с улучшенными физико-механическими и диэлектрическими характеристиками.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Каолин месторождения Союзное

Месторождение каолина Союзное находится в Айтекебийском районе Актюбинской области, в 3 км юго-западнее ж.-д. станции Союзная, в 215 км северо-восточнее г. Актюбинска, с которым связано железной дорогой и асфальтированным шоссе. Район экономически освоен.

Месторождение приурочено к Тикбутакской антиклинали. Залегают на контакте Тикбутакского гранитного массива с вулканогенно-сланцевым комплексом среднего девона в континентально-элювиальных осадках коры выветривания. Кора каолиновая площадная, развита по гранитам и сланцам, возраст – триас-меловой. Полезная толща состоит из гидрослюдисто-монтмориллонит-каолининовой породы, залегающей горизонтально. Длина ее – 500-3850 м, ширина – 100-1300 м, мощность – 1,5-73,5 м, глубина залегания кровли – 0,3-29 м. Качество и мощность толщи не выдержаны по площади. Выклинивание естественное, в восточной части – плавное, в западной – резкое [76, 77].

Для проведения исследований была отобрана партия технологической пробы каолинов месторождения Союзное. Каолиновые породы представлены плотными, довольно прочными комовидными разностями белого и светло-серого цветов [78].

Рентгенофазовым анализом установлено, что необогащенные каолины состоят из следующих минералов: каолинита – 74,0 %, кварца – 24,1 %, гидрослюды – 1,9 % (рисунок 3.1).

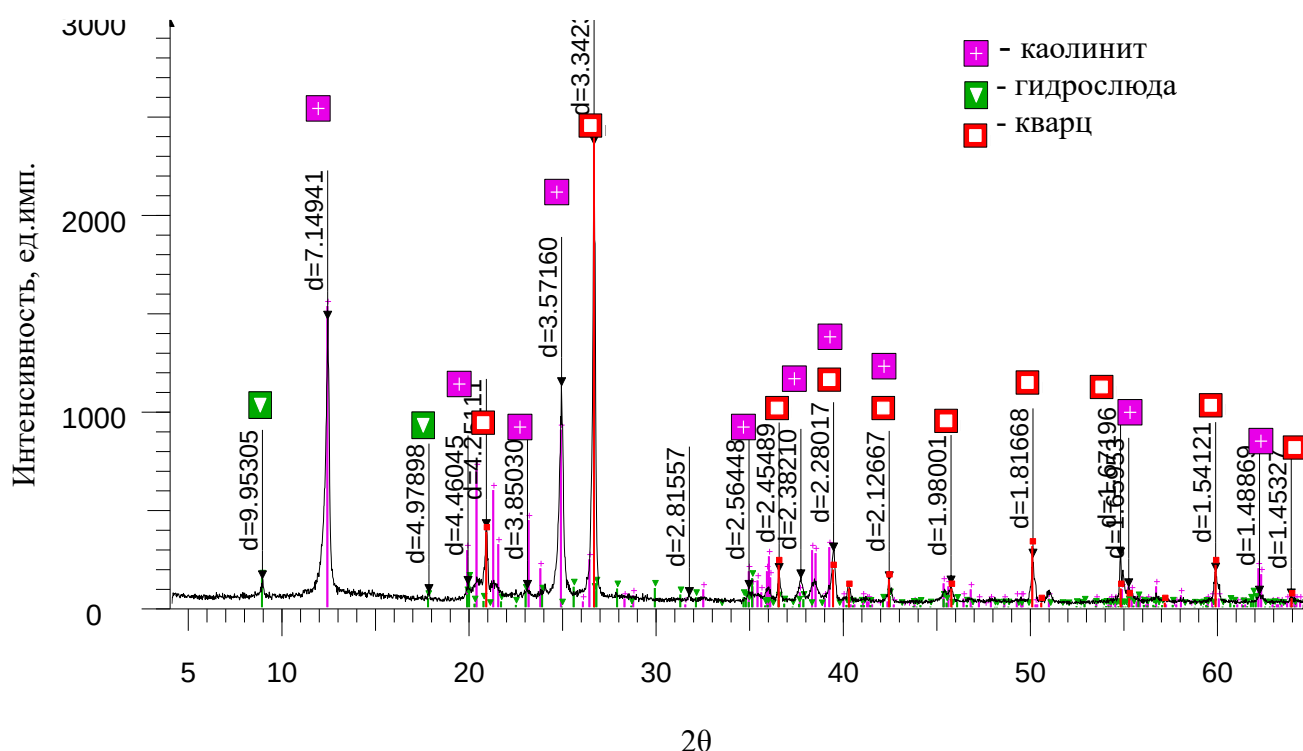


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма необогащенного каолина месторождения Союзное

Для улучшения технологических свойств каолинов были проведены исследования по их обогащению. Процесс обогащения повышает содержание глинистых минералов (каолинит, гидрослюда) в природном сырье без изменения химического состава минералов, стабилизирует состав и технологические свойства масс [79].

Выбор способа обогащения определяется химико-минералогическим составом сырья, условиями добычи, объемом производства, требованиями к обогащенному сырью и другими условиями. На основании анализа способов обогащения каолинов проведено обогащение в лабораторных условиях по безэлектролитной схеме мокрого обогащения, которая обеспечивает высокое извлечение глинистой составляющей.

По данным рентгенофазового анализа обогащенного каолина месторождения Союзное (рисунок 3.2) наблюдается увеличение количества каолинита до 94,6 %, присутствуют гидрослюды (1,8 %), а кварц заметно уменьшается (3,6).

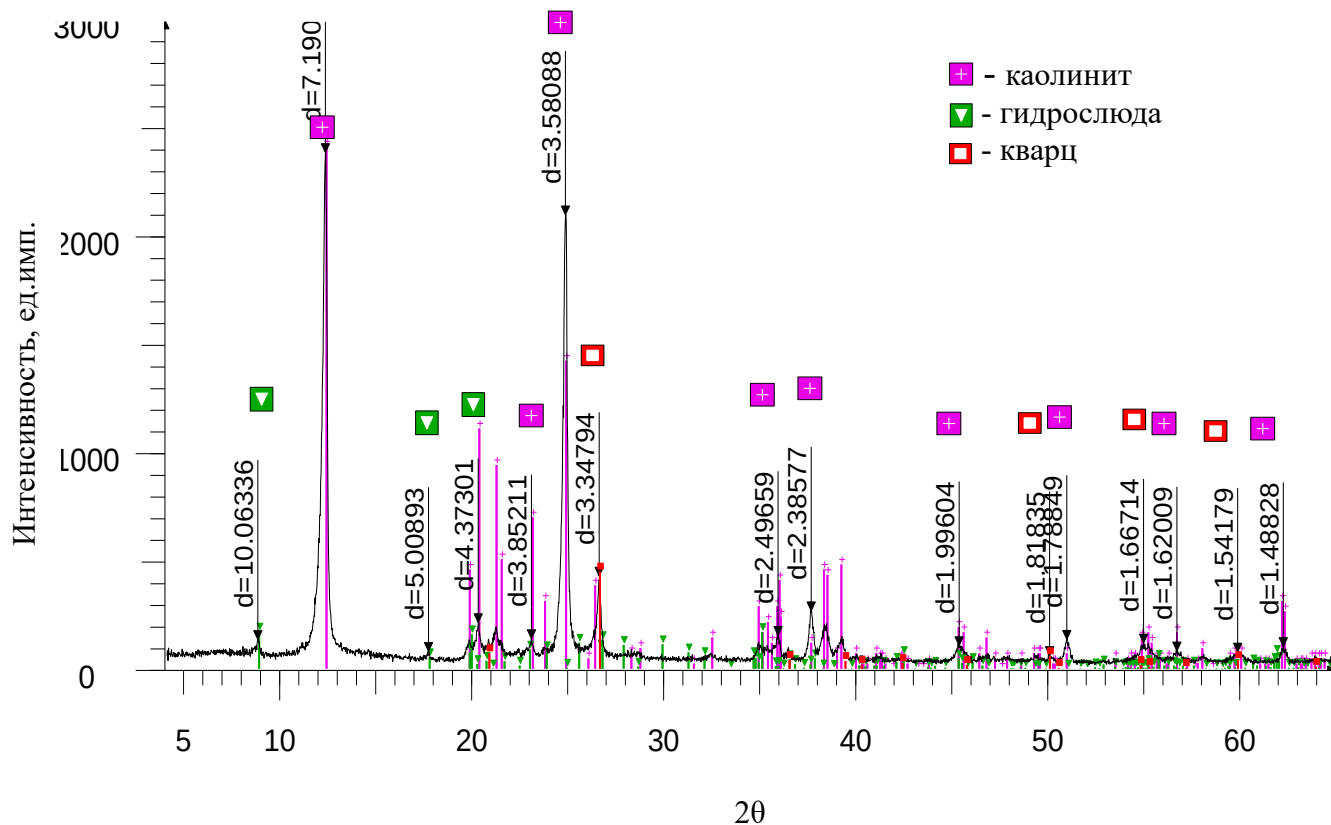


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма обогащенного каолина месторождения
Союзное

Фазовые превращения при различных температурах в обогащенных каолинах четко фиксируются на термограммах (рисунок 3.3).

Небольшой эффект при температуре 61 °С обусловлен удалением адсорбционной воды. Эндотермические пики при температурах 516,9 и 572,1 °С связаны с разложением каолинита и выделением из его состава гидроксильной группы. При температуре 700-850 °С происходит разложение безводного метакаолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, который образовался ранее при 430-600 °С вследствие дегидратации каолинита. Свободные Al_2O_3 и SiO_2 при температурах 900 °С и выше группируются в муллит.

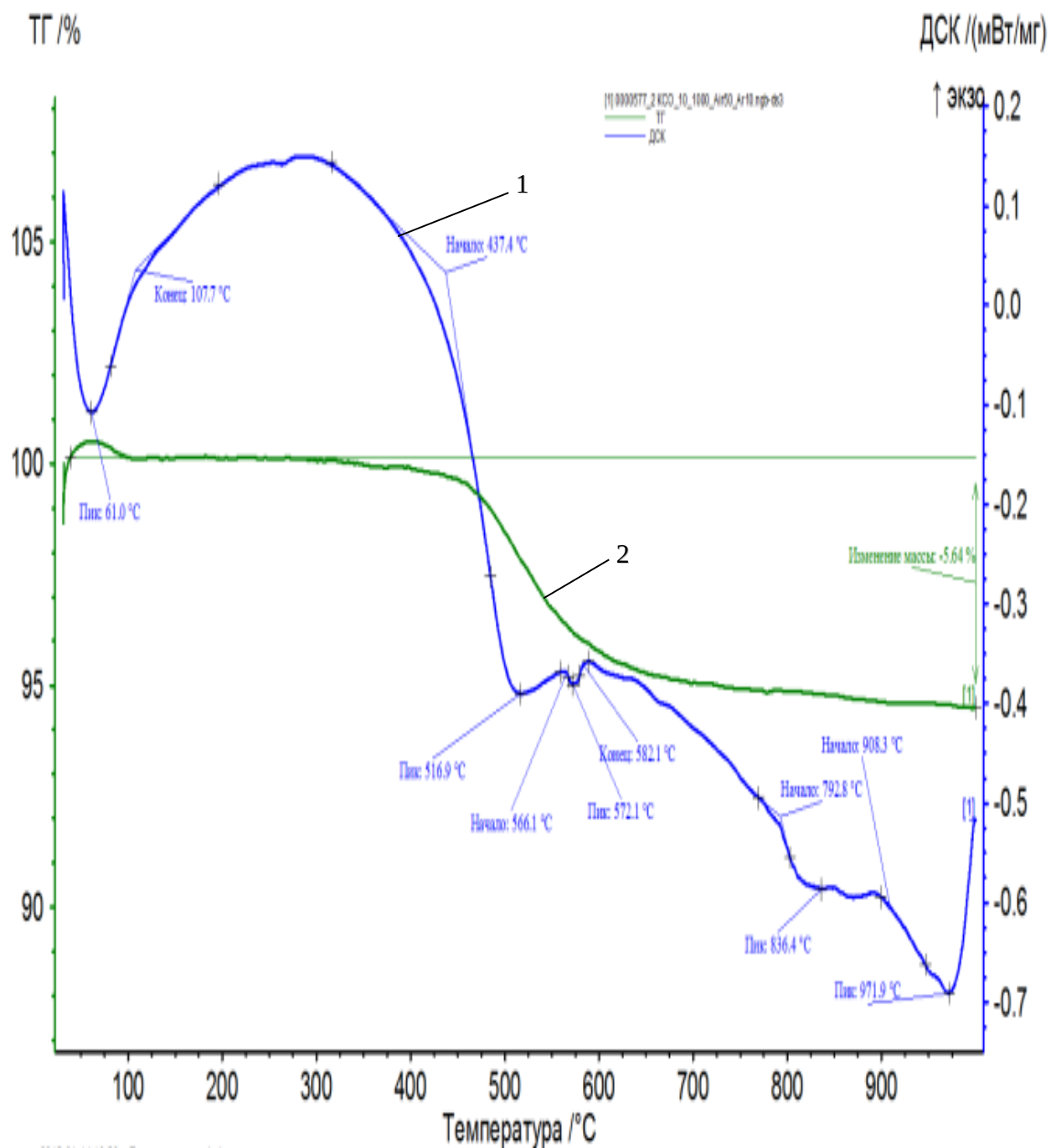


Рис. 3.3 - Термограмма каолинов месторождения Союзное

1 – ДТА; 2 – ТГ

Потеря массы при нагревании составляет 11,94 %, что в пересчете указывает на содержание каолинита в обогащенном сырье в количестве 85,90 %.

Гранулометрический состав исследуемых каолинов (рисунок 3.4) близок аналогичной характеристике каолинового сырья известных зарубежных месторождений.

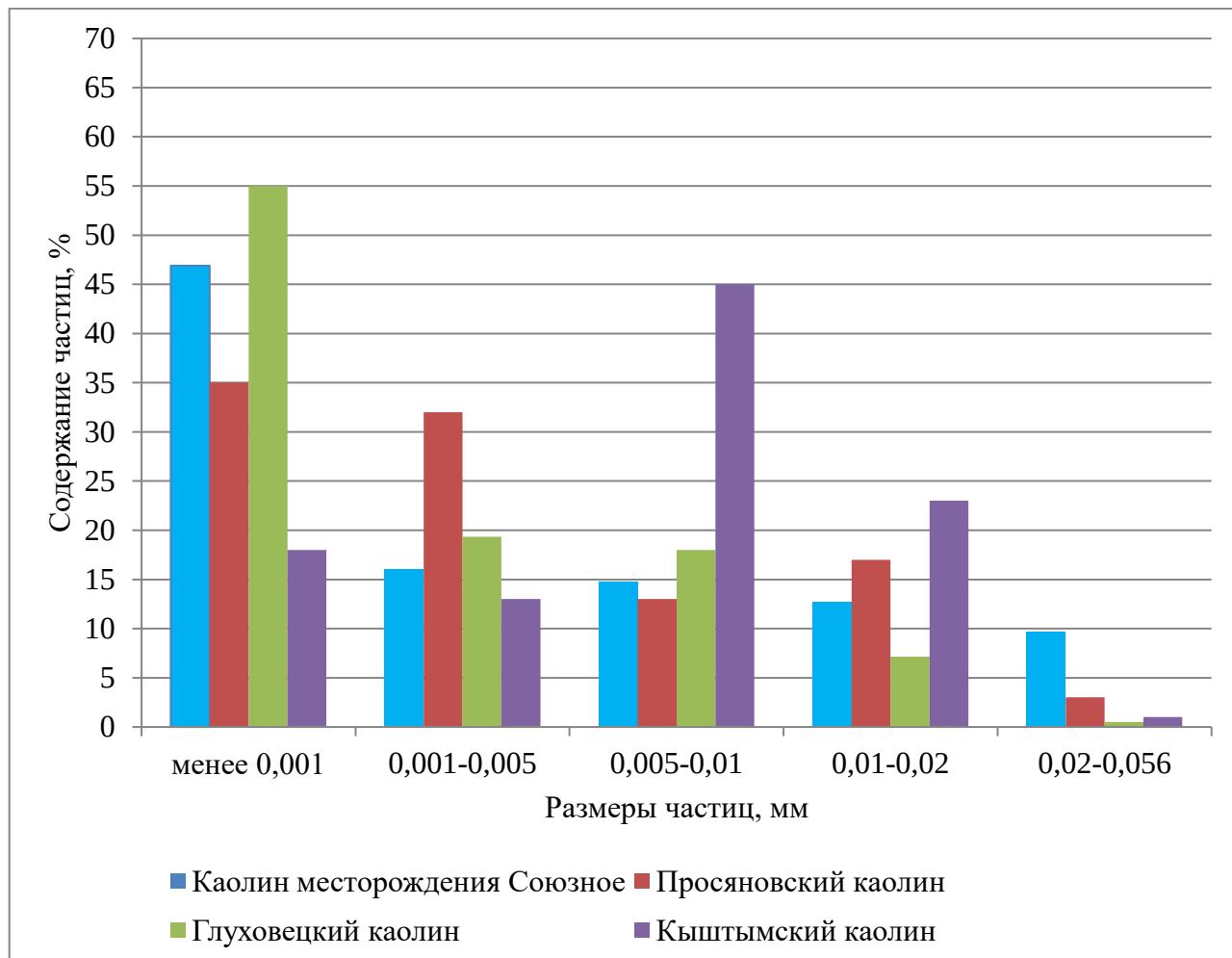


Рис. 3.4 - Гранулометрический состав каолинов месторождения Союзное

Для определения сравнительных характеристик обогащенных и необогащенных каолинов были проведены исследования по определению их основных технологических свойств.

Результаты исследований отражены в таблице 3.1

Результаты исследований (таблица 3.1) показывают значительное улучшение технологических свойств обогащенных каолинов, что свидетельствует о необходимости процесса обогащения.

**Таблица 3.1- Основные технологические свойства обогащенных и
необогатенных каолинов месторождения Союзное**

№ п/п	Основные показатели глинистого сырья	Единицы измерения	Характеристика каолинов по ГОСТ 9169-75 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация»		
			Рекомендуемые для производства фарфоровых изделий	каолины месторождения Союзное	
				необогатенные	обогащенные
1.	Огнеупорность	°С	огнеупорные	огнеупорные, 1600-1650	огнеупорные, 1690 – 1750
2.	Содержание (массовая доля) Al ₂ O ₃	%	не нормируется	основные, 28,94	основные, 36,52
3.	Содержание красящих оксидов (Fe ₂ O ₃ +TiO ₂)	%	каолины с низким содержанием красящих оксидов	с весьма низким содержанием красящих оксидов,0,984	с весьма низким содержанием красящих оксидов, 0,32
4.	Минеральный состав			каолинитовые	каолинитовые
5.	Содержание тонкодисперсных фракций (менее 10 мкм или 0,01 мм)	%	не нормируется	среднедисперсные, 84,3	высокодисперсные, 88,9
6.	Содержание свободного кремнезема	%	не нормируется	со средним содержанием, 19,82-25,87	с низким содержанием, 7,9
7.	Число пластичности		не нормируется	умереннопластич- ные, 9	умереннопластич- ные, 14
8.	Механическая прочность при изгибе в сухом состоянии	МПа (кгс/см ²)	более 1 МПа (10 кгс/см ²)	0,9 – 4,38	7,8
9.	Температура спекания	°С	не нормируется	высокотемпературного спекания, 1350	высокотемператур- ногоспекания, 1400
10.	Степень спекания, по водопоглощению	%	не нормируется	среднеспекающиеся,от 2 до 5	среднеспекающиеся, от 2 до 5
11.	Воздушная усадка	%	не нормируется	7 – 8	11 – 13
12.	Огневая усадка при 1350 °С	%	не нормируется	2,1 –2,7	4,5
13.	Огневая усадка при 1450 °С	%	не нормируется	3,2 –4,4	5,8
14.	Полная усадка	%	не нормируется	9-10	16-19,1

По основным физико-химическим показателям обогащенные каолины месторождения Союзное соответствуют требованиям ГОСТ 21286-82 для марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3 [80].

Таким образом, в результате проведенных нами комплексных исследований установлено, что каолины месторождения Союзное:

- по вещественному составу каолинит-монтмориллонит-гидролюдистые с низким содержанием красящих оксидов;
- по качественным характеристикам не уступают каолинам, применяемым в производстве электротехнического фарфора в странах СНГ;
- благодаря высокодисперсности в естественном виде сырье легко обогатимо;
- наиболее целесообразна безэлектролитная схема мокрого обогащения;
- после безэлектролитного мокрого обогащения за счет роста объемной доли каолинита содержание глинозема в сырье превышает 36 процентов;
- по основным физико-химическим показателям соответствуют требованиям ГОСТ 21286-82 для марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3.

3.2 Беложгущаяся глина месторождения Берлинское

Выбор глинистых материалов для исследований на пригодность в качестве сырья для производства электротехнического фарфора является очень ответственной задачей, так как от физико-химических свойств глин, вводимых в состав сырьевой смеси, зависят важнейшие качественные характеристики готовых изделий.

Месторождение глин Берлинское расположено на границе Комсомольского района Костанайской области и Троицкого района Челябинской области, в 22 км западнее ж/д станции Бусколь и связано с ней ж/д веткой. Район экономически освоен. Приурочено к Троицко-Кенгусайскому мегантиклинорию и локализовано в зоне перехода Зауральского пенеплена и континентально-морской аккумулятивной равнины Западно-Сибирской низменности. Продуктивная толща является озерной фацией отложений наурзумской свиты верхнего олигоцена и представлена горизонтальной пластовой залежью каолиновых глин. В подошве залегает одновозрастной мелкозернистый кварцевый песок, в кровле – разномзернистый песок того же возраста. Средняя мощность кровли 4,5 м. Длина

залежи 18000 м, ширина 4000-9000 м, мощность 0-9 (4,5 м), глубина залегания кровли 4-4,5 м. Пласт не выдержан по мощности, выклинивание его постепенное [76, 77].

Рентгенофазовым анализом установлено, что необогащенные глины Берлинского месторождения состоят из следующих минералов: каолинита - 66,5 %, кварца - 14,1 %, монтмориillonита - 15,9 % и гидрослюда - 3,5 % (рисунок 3.5).

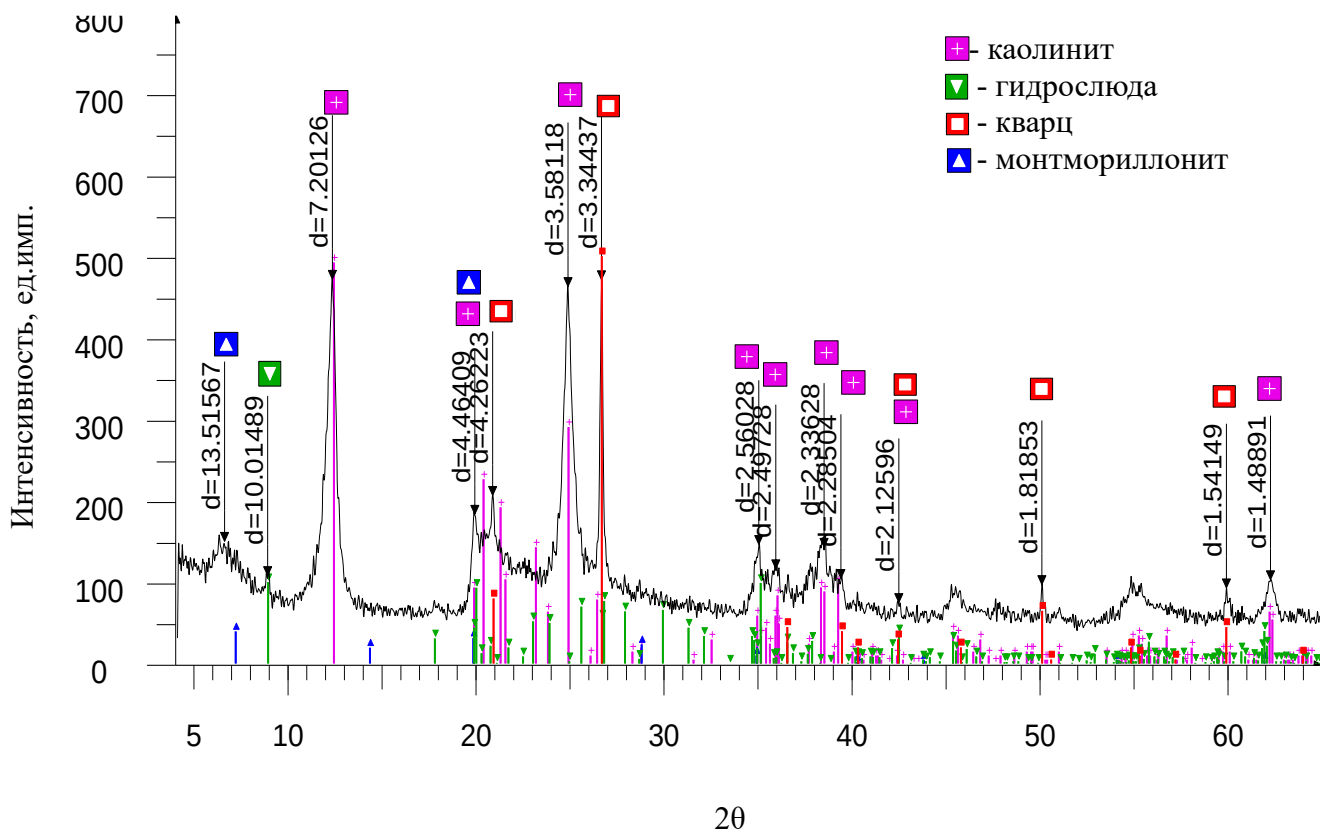


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма глины необогащенной месторождения Берлинское

Проведенный ранее сравнительный анализ глинистых материалов показал, что необходимо провести обогащение глин Берлинского месторождения с целью снижения минералов, содержащих красящие оксиды. Обогащение проводили по той же схеме, что и обогащение каолинов.

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.6) обогащенных глин Берлинского месторождения четко устанавливаются каолинит (73,2 %),

монтмориллонит (7,9 %) и гидрослюда (5,0 %). Также в глине присутствует кварц (13,9 %).

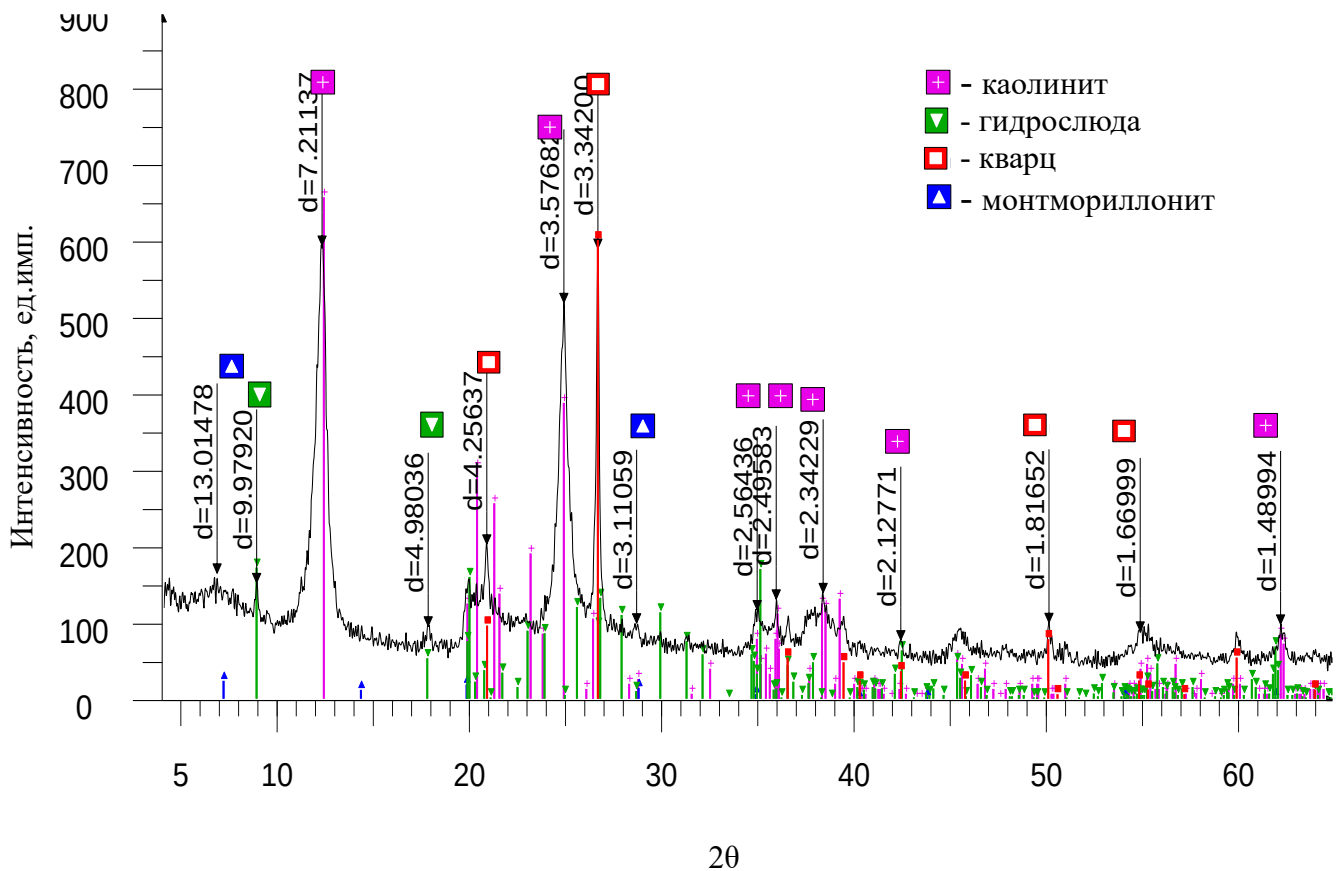


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма глины обогащенной месторождения Берлинское

Были проведены исследования по определению технологических свойств глин обогащенных и необогащенных [81]. Результаты исследований представлены в таблице 3.2

Исследования основных технологических свойств глин месторождения Берлинское показали, что после обогащения они соответствуют требованиям ГОСТ 9169-75 и могут быть использованы в качестве сырья при производстве фарфора электроизоляционного назначения.

**Таблица 3.2 Физико-химические свойства обогащенных и необогащенных
глин Берлинского месторождения по ГОСТ 9169-75**

№ п/п	Основные показатели глинистого сырья	Характеристика глин по ГОСТ 9169-75 «Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация»		
		Рекомендуемые для производства фарфоровых изделий	Глины Берлинского месторождения	
			необогащенные	обогащенные
1.	Огнеупорность, °С	огнеупорные	огнеупорные, 1590 –1750	огнеупорные, 1630 –1790
2.	Содержание (массовая доля) Al_2O_3 , %	не нормируется	основные, 31,5	основные, 32,15
3.	Содержание красящих оксидов ($Fe_2O_3+TiO_2$), %	глины с низким содержанием красящих оксидов	со средним содержанием красящих оксидов Fe_2O_3 -1,69; TiO_2 – 1,01	с низким содержанием красящих оксидов Fe_2O_3 -1,17; TiO_2 – 0,52
4.	Минеральный состав		каолинит- монтмориллонит- гидроалюидные	каолинит- монтмориллонит- гидроалюидные
5.	Содержание тонкодис- персных фракций (менее 10 мкм или 0,01 мм), %	не нормируется	высокодисперсные, 99,2	высокодисперсные, 100
6.	Количество включений (более 0,5 мм), %	не нормируется	с низким содержанием, менее 1	-
7.	Вид преобладающих включений		кварц	-
8.	Число пластичности	не нормируется	умереннопластичные, 10,4-15,5	среднепластичные, 15- 22
9.	Механическая прочность на изгиб в сухом состоянии, МПа (kg/cm^2)	более 1 МПа (10 kg/cm^2)	0,42-4,73 (2,5)	с умеренной механической прочностью 4,7
10.	Температура спекания, °С	не нормируется	среднетемпературного спекания, 1240	среднетемпературного спекания, 1300
11.	Степень спекания (водо- поглощение образца без признаков «пережога»), %	не нормируется	сильноспекающиеся, менее 2	сильноспекающиеся, менее 2
12.	Интервал спекания, °С	не нормируется	340	320

3.3 Кварцевый песок месторождения Мугоджарское

Использование в производстве фарфора мелкодисперсных природных кварцевых песков, отличающихся постоянством химического, минерального и гранулометрического составов, позволяет улучшить внешний вид изделий, снизить отходы производства и упростить расчеты масс.

Для фарфора могут применяться пески, непригодные для производства хрусталя и оптических стекол [82].

В данной работе нами были исследованы кварцевые пески месторождения Мугоджарское.

Месторождение кварцевых песков Мугоджарское расположено в Мугоджарском районе Актюбинской области, в 5-6 км на северо-запад от ж/д станции Мугоджарская. Район экономически освоен. Приурочено к Эмбенскому синклинорию.

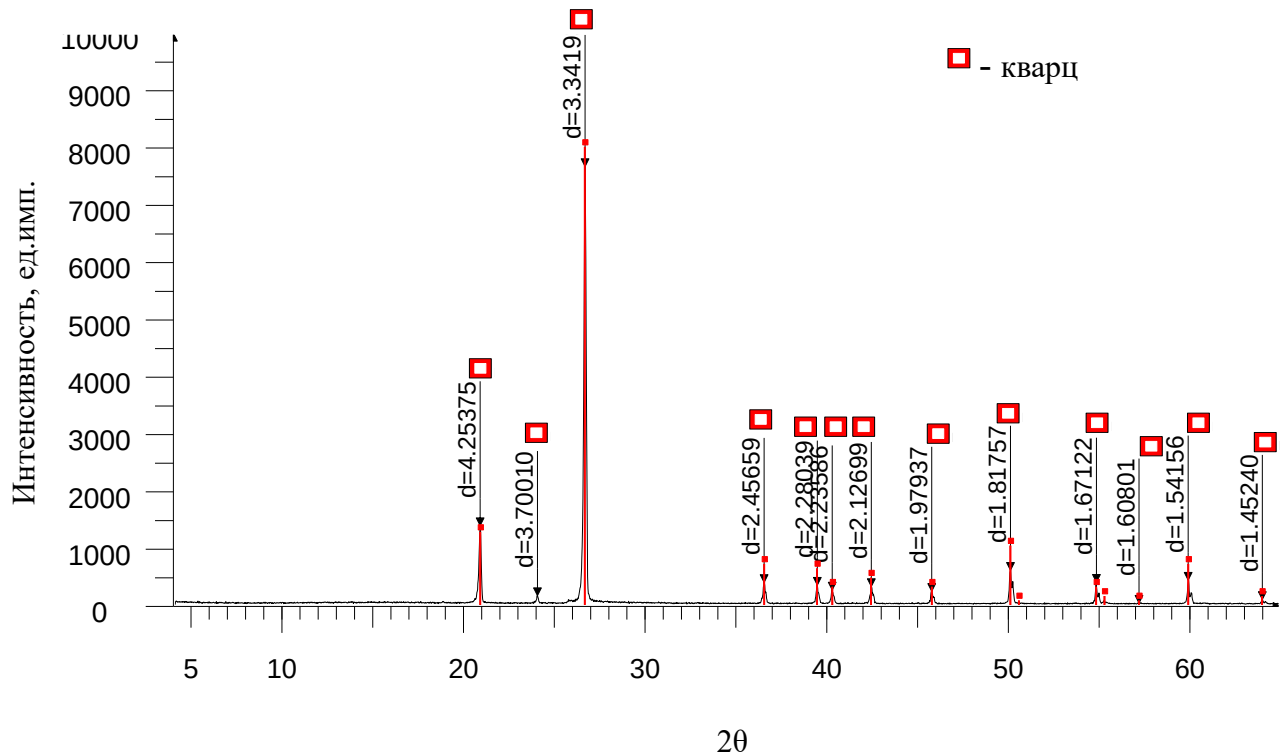


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма кварцевых песков месторождения Мугоджарское

Продуктивная толща представлена мелкозернистыми песками саксаульской свиты верхнего палеогена. Средняя мощность вскрыши – 2,7 м. Пески образуют горизонтальную пластообразную залежь длиной 2000-2500 м (средняя 2250), шириной 500-1200 м (средняя 850 м), мощностью 2,65-4,5 м (средняя 3,63 м).

Глубина залегания кровли 1,14-4,9 м. Залежь выдержана по простиранию и мощности. Наблюдается небольшой уклон ее на запад [76, 77].

Рентгенофазовым анализом установлено, что пески состоят только из кварца (рисунок 3.7).

Физико-химические показатели кварцевых песков по ГОСТ 7031-75 представлены в таблице 3.3

Исследования кварцевых песков месторождения Мугоджарское показали, что данные пески могут быть использованы в производстве электротехнического фарфора без обогащения.

Таблица 3.3 - Физико-химические свойства кварцевых песков по ГОСТ 7031-75

№ п/п	Основные показатели кварцевых песков	Характеристика кварцевых песков по ГОСТ 7031-75 «Песок кварцевый для тонкой керамики»		
		Рекомендуемые для производства фарфоровых изделий		Кварцевые пески Мугоджарского месторождения
		ПК-95	ПК-93	
1.	Содержание двуокси кремния (SiO ₂), %, не менее	95	93	98,35
2.	Содержание суммы оксидов железа и двуокси титана (TiO ₂ + Fe ₂ O ₃), %, не более	0,2	0,3	0,16
3.	Содержание оксида кальция (CaO), %, не более	1	2	0,14
4.	Потери массы при прокаливании, %, не более	1	2	0,70
5.	Содержание каолина, %, не более	1	2	0,69
6.	Остаток на сетке № 4, %, не более	2	5	0,0
7.	Содержание суммы оксидов калия и натрия (Na ₂ O + K ₂ O)	Не нормируется		0,34
8.	Содержание влаги, %, не более	5	5	1,2-1,79

3.4 Полевой шпат месторождения Сарыбулакское

В работе нами на пригодность использования в качестве плавней в технологии производства электротехнического фарфора были исследованы полевые шпаты месторождения Сарыбулакское.

Рентгенофазовым анализом установлено, что полевые шпаты (рисунок 3.8)

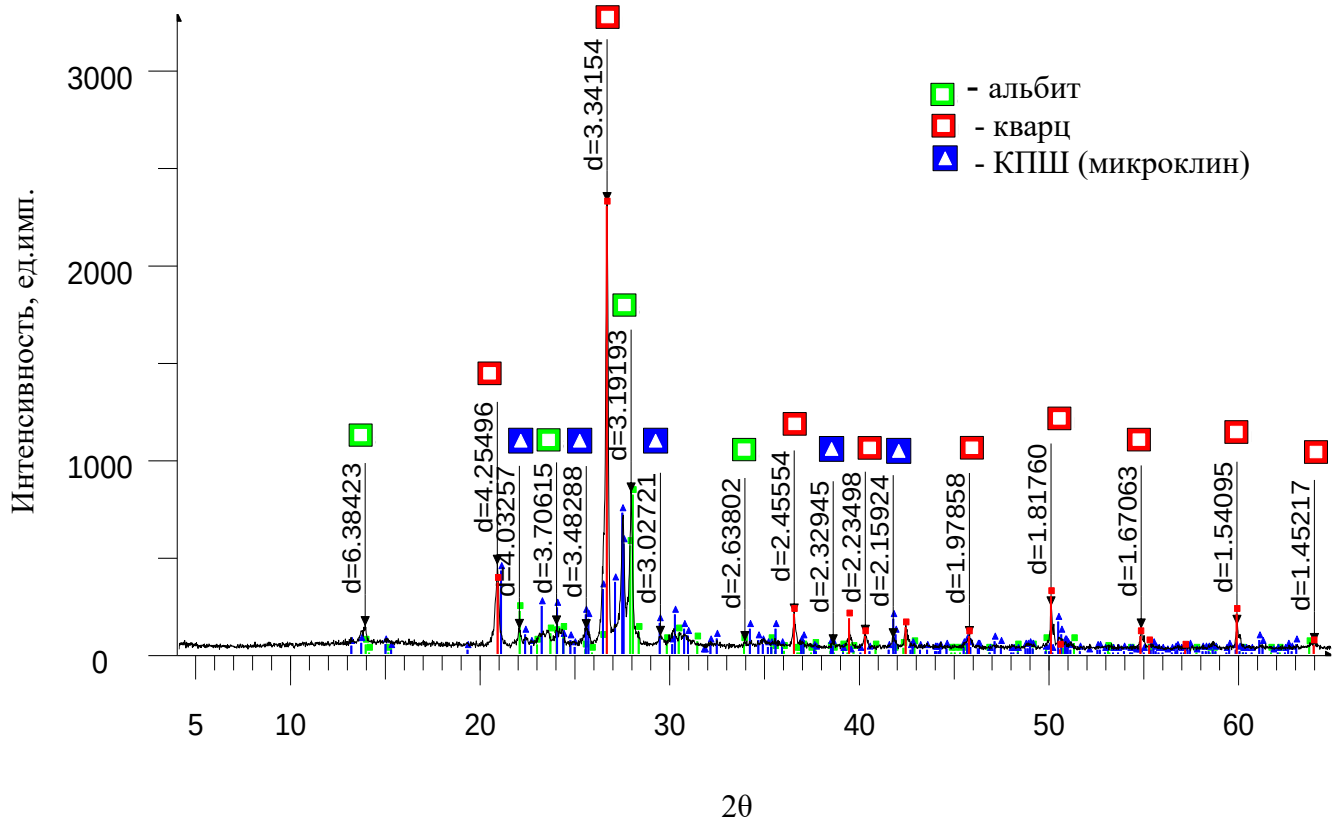


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма полевого шпата месторождения Сарыбулакское

состоят из ортоклаза и микроклина (15,2 %), альбита (17,2 %), присутствует также кварц.

Соответствие химического состава и физических свойств полевого шпата месторождения Сарыбулакское требованиям ГОСТ 7030-75 приведено в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Соответствие химического состава и физических свойств полевого шпата месторождения Сарыбулакское требованиям ГОСТ 7030-75

№ п/п	Основные показатели полевошпатовых и кварц-полевошпатовых материалов	Характеристика полевошпатовых и кварц-полевошпатовых материалов по ГОСТ 7030-75			
		Рекомендуемые для производства фарфоровых изделий			Полевые шпаты Сарыбулакского месторождения
		ПШМ 0,15-3; ПШК 0,15-3	ПШМ 0,20-3; ПШК 0,20-3	ПШМ 0,20-2; ПШК 0,20-2	
1.	Массовая доля оксида железа (Fe_2O_3), % не более	0,15	0,20	0,20	0,18
2.	Массовая доля диоксида титана (TiO_2), %, не более	Не нормируется			0,008
3.	Массовая доля суммы оксидов кальция и магния ($\text{CaO}+\text{MgO}$), %, не более	1,5	1,5	1,5	0,13
4.	Массовая доля суммы оксидов щелочных металлов ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), %, не менее	12	12	11	10
5.	Соотношение оксидов щелочных металлов по массе ($\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$), не менее	3	3	2	1,5
6.	Массовая доля кварца, %, не более	8	8	8	7,2
7.	Потери массы при прокаливании, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,0
8.	Массовая доля слюды (чешуек) на 400 зерен материала	2	2	2	0,0
9.	Качество спека после обжига при температуре 1350-1370°C	Чистый без «мушек»			Чистый без «мушек»
10.	Массовая доля влаги, %, не более	1	1	1	0

Содержание железистых включений (Fe_2O_3 , TiO_2) и суммы оксидов CaO и MgO в полевом шпате месторождения Сарыбулакское значительно ниже допустимых требованиями ГОСТа, сумма оксидов щелочных металлов и калиевый модуль незначительно ниже рекомендуемых для производства фарфоровых изделий (1,5), отсутствуют слюда и потери при прокаливании. Несоответствие суммы оксидов щелочных металлов и калиевого модуля рекомендуемым нормам в технологии электротехнического фарфора допустимо, так как в данной

технологии вышеуказанные показатели не являются определяющими. Отсутствие слюды и железистых включений благоприятно воздействуют на спекание фарфоровой массы и улучшают свойства керамики.

3.5 Волластонит месторождения Верхне-Бадамское

Введение в состав сырьевой смеси определенных добавок является широко распространенным приемом в технологии керамических материалов. Выбор добавок зависит, в первую очередь, от требований, предъявляемых к конечному продукту.

Присутствие добавок в очень незначительных количествах в составе керамических масс приводит к улучшению процесса фарфорообразования, увеличению выхода кристаллов муллита, которые, в свою очередь, сильно влияют на свойства готовых изделий.

В качестве добавок нами использованы волластониты Верхне-Бадамского месторождения.

Месторождение волластонитов Верхне-Бадамское находится в Толебийском районе Туркестанской (бывш. Южно-Казахстанской) области. Расположено в верховьях реки Бадам в 30 – 35 км от г.Ленгер.

Месторождение локализуется в толще визейских известняков с желваками кремней.

Рудное тело типично скарновое и имеет размеры 140 на 100 метров с мощностью в пределах 30 – 40 м. Содержание волластонита в рудах от 10 до 90 % (среднее 54 %). В рудном теле выделены 5 типов волластонитсодержащих пород постепенно переходящих друг в друга.

По качеству волластонита, его содержанию и потенциальным запасам Верхне-Бадамское месторождение волластонита уникально и является лучшим на территории СНГ [76, 77].

Для исследования волластонитов Верхне-Бадамского месторождения в качестве сырья для производства керамических изделий нами отобрана технологическая проба.

Цвет образцов волластонита белый с сероватым оттенком. Встречаются и совершенно прозрачные бесцветные разновидности. Цвет черты – белый. При визуальном осмотре наблюдаются радиальнолучистые, игольчатые кристаллы, сплошные плотные. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности с перламутровым отливом. Твердость 4,5-5. Спайность совершенная. Удельная масса 2,78-2,91.

В исследованных нами пробах присутствуют (рисунок 3.9): волластонит (97,8 %), кальцит (1,3 %) и кварц (0,9 %).

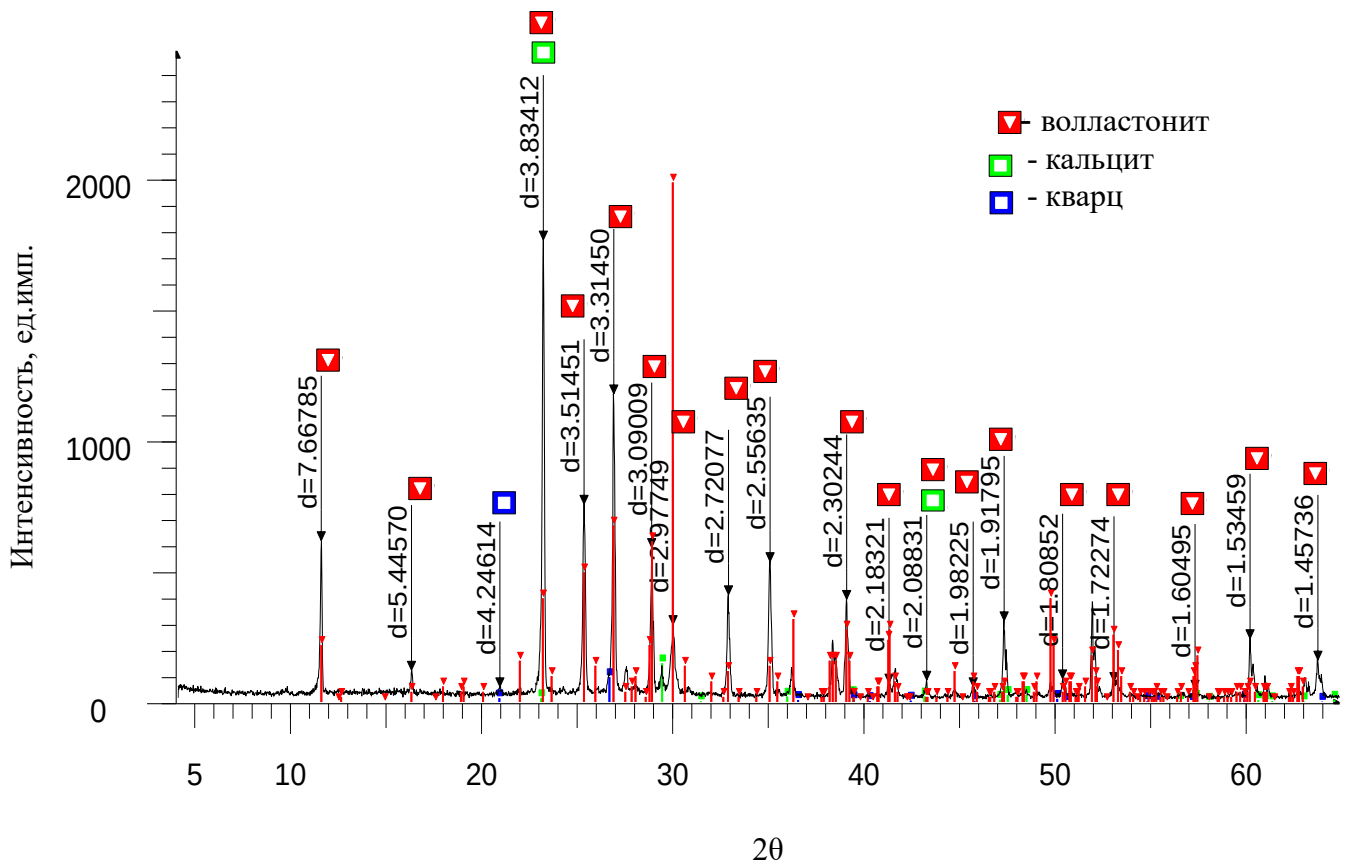


Рисунок 3.9 – Рентгенограмма волластонитов месторождения Верхне-Бадамское

Как показывает анализ химико-минералогического состава и технологических свойств волластонит месторождения Верхне-Бадамское

обладает высокими качественными показателями и представляет интерес для использования в качестве добавок в фарфоровых массах.

Широкий спектр областей применения волластонита и востребованность природного волластонита на мировом рынке определяют исключительную ценность волластонитов Верхнебадамского месторождения. Одна из первоочередных задач в плане рационального использования данного сырья – это разработка составов и технологий фарфора.

3.6 Маршаллит месторождения Мансурата

Кварц является одним из основных сырьевых материалов, используемых в технологии электротехнического фарфора. Он применяется в виде кускового кварца (кварцита) или кварцевого песка. В необожженной фарфоровой массе кварцевые материалы выполняют роль отошителей, уменьшающих воздушную и огневую усадку изделий. В процессе термической обработки кварц, растворяясь в полевошпатовом стекле, вызывает увеличение вязкости расплава, уменьшает возможную деформацию изделий.

Вместе с тем не растворившийся кварц, который содержится в фарфоре в пределах 15 – 25 %, служит причиной внутренних напряжений в черепке, способствующих снижению термической и механической прочности [83, 84].

Вопрос снижения количества остаточного кварца в фарфоре можно решить путем повышения дисперсности кварцевых материалов, изменения условий и продолжительности обжига, а также использования высокодисперсного кремнеземсодержащего сырья.

В данной работе в качестве заменителя кварцевых песков в фарфоровых массах были использованы природные тонкодисперсные кварцсодержащие материалы – маршаллиты.

Для исследований на пригодность в качестве кварцевого сырья в технологии электротехнического фарфора нами была отобрана технологическая проба маршаллитов месторождения Мансурата.

Месторождение расположено на площади развития площадной коры выветривания маршаллитового типа, приуроченной к Мансуратинскому поднятию пород палеозоя, представленных известняками верхнего визе с прослоями доломитов.

Транспортные условия месторождения благоприятны. С городом связаны железной дорогой протяженностью 80 – 90 км и асфальтированной автомобильной дорогой длиной 65 – 75 км.

По физическим характеристикам маршаллиты месторождения Мансурата представляют собой сыпучий порошок, который характеризуется высоким содержанием SiO_2 . Основное отличие от кварцевых песков заключается в относительно высокой удельной поверхности и низкой плотности. Маршаллиты характеризуются однородностью и состоят в основном из угловатых неокатанных зерен кварца. Содержание частиц размером более 0,01 мм составляет около 10 – 15 %. Окраска маршаллитов снежно-белая, серовато-белая, иногда светло-желтая. Влажность минерального порошка достигает 2 %.

Низкое содержание железистых включений, а также наличие каолинита, оказывающего благоприятное воздействие на формирование микроструктуры черепка, указывают на возможность использования мансуратинских маршаллитов в технологии электротехнического фарфора без обогащения.

По данным рентгенофазового анализа (рис.3.10) кремнезем в маршаллитах представлен кварцем (89,7 %). Также на рентгенограмме фиксируются линии каолинита (10,3 %).

Маршаллит в производстве электротехнического фарфора не используется, в то же время высокая дисперсность и содержание SiO_2 в его составе более 95 % позволяет предполагать о принципиальной возможности их применения в качестве заменителя кварцевых песков.

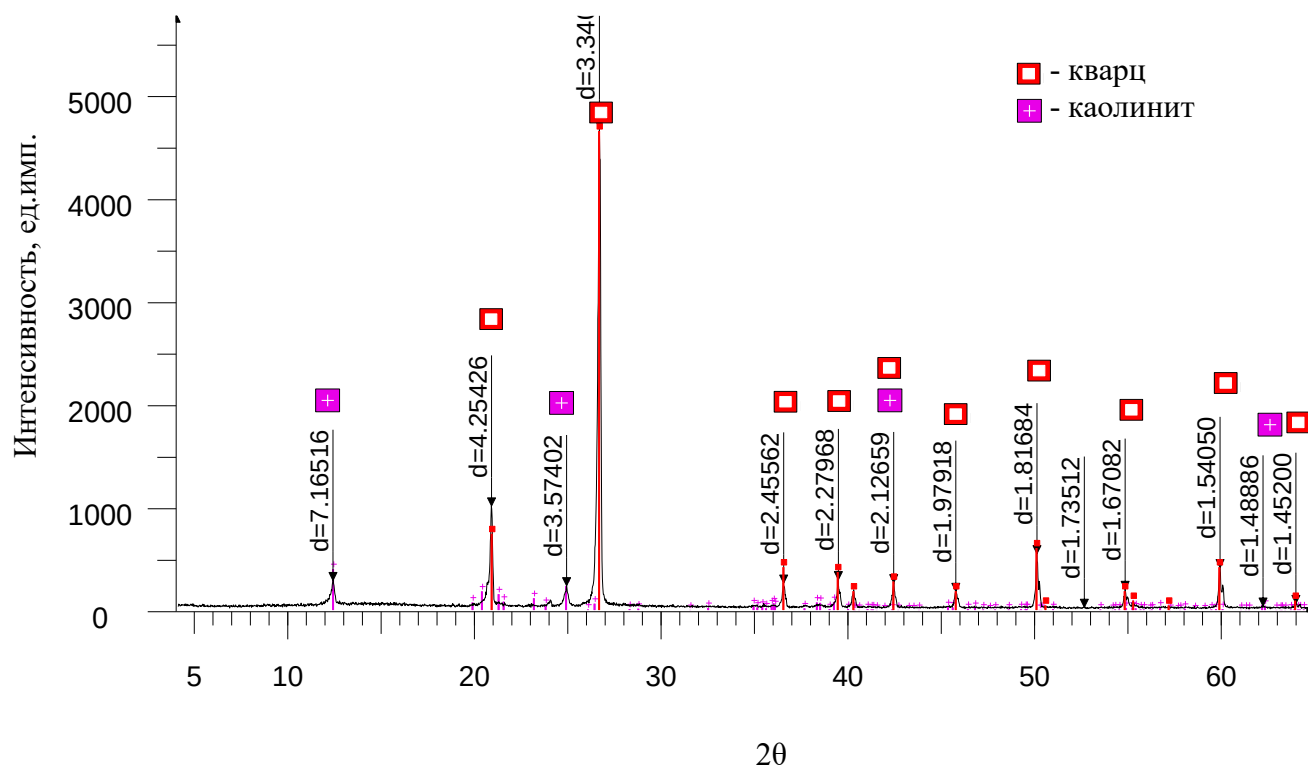


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма маршаллитов месторождения Мансурата

Использование маршаллитов вместо кварцевых песков в фарфоровых массах позволит не только расширить сырьевую базу, но и предполагает получение изделий с низкой температурой спекания и с улучшенными физико-механическими и термическими характеристиками.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Каолин месторождения Союзное белый по цвету, 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 полностью соответствует требованиям ГОСТ 21286-82 для марок КЭ-1, КЭ-2, КЭ-3.

2. Глина месторождения Берлинское по минеральному составу каолинит-монтмориллонит-гидролюда, 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 гидролюды.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

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

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, СПЕКАНИЯ, ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

4.1 Обоснование и выбор компонентных составов фарфоровых масс для исследования

Для получения фарфоровой массы, позволяющей легко формовать изделия методами пластичной технологии, кроме каолина необходимо вводить глинистые компоненты, которые обеспечат необходимую пластичность массы при изготовлении изоляторов и прочность полуфабриката [85, 86].

Компонентные составы масс были рассчитаны по заданному химическому составу классического фарфора (таблица 4.3). Используя химический состав исходных сырьевых компонентов, рассчитывался компонентный состав традиционного электротехнического фарфора на основе сырья Республики Казахстан (таблица 4.1).

Количество и соотношение пластичных компонентов нами было определено на основе значительного количества лабораторных опытов. В результате для получения массы, обладающей оптимальными пластичными свойствами, соответствующие компоненты были введены в следующих соотношениях: каолин месторождения Союзное - 27,5 % и глины месторождения Берлинское - 22,5 %.

Для данного количества пластичных компонентов потери при прокаливании составили 6,63 - за счет глины 3,36% и за счет каолина 3,27%.

С учетом установленных потерь при прокаливании химический состав фарфоровой массы приведен в таблица 4.2.

Компонентный состав массы рассчитан нами исходя из количества оксидов щелочных металлов, содержащихся в сарыбулакских полевых шпатах (таблица 4.1). Кроме того, при расчетах также учитывалось количество щелочных оксидов, вводимых за счет других компонентов.

Таблица 4.1 – Химический состав использованных минерально-сырьевых материалов, мас. %

Минеральное сырье, (месторождение)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO (Fe ₂ O ₃)	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃ (CO ₂)	MnO	Δm _{пр}	сумма
Каолин, (Союзное)	50,69	36,34	0,29	0,08	0,17	0	0	0,511	0,009	0	0,005	11,88	100
	57,53	41,25	0,33	0,09	0,19	0	0	0,58	0,01	-	0,005	-	100*
Глина, (Берлинское)	49,69	31,02	0,61	0,071	0,78	0,11	0,85	0,42	0	0,021	0,008	14,92	100
	58,39	36,45	0,72	0,083	0,92	0,13	1,17	0,52	0	0,025	0,009	-	100*
Полевой шпат, (Сарыбулакское)	78,78	10,553	0,138	0	6,02	4,038	0,471	0	0	0	0	0	100
	78,78	10,553	0,138	0	6,02	4,038	0,471	0	0	0	0	0	100*
Кварцевый песок, (Мугоджарское)	98,20	0,40	0,14	0,09	0,17	0,17	0,11	0,05	0	0	0,07	0,6	100
	98,79	0,4	0,14	0,09	0,17	0,17	0,11	0,05	0	0	0,07	-	100*

* - химические составы сырьевых компонентов в пересчете на прокаленное вещество

Таблица 4.2 – Химический состав классического фарфора с учетом потерь при прокаливании, мас. %

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Δm _{пр}
1,43	0,18	20,82	67,65	-	2,04	0,37	0,33			0,55	6,63

Таблица 4.3 – Химический состав классического фарфора, мас. %

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Δm _{пр}
1,53	0,2	22,3	72,45	-	2,18	0,4	0,35	-	-	0,59	-

Количество щелочных оксидов, вводимых пластичными компонентами, следующее: с 27,5 процентами каолинов вводится 0,05% K_2O , а 22,5 процентами глин – 0,18% K_2O и 0,03% Na_2O . Таким образом, всего с пластичными компонентами будет введено R_2O в количестве 0,26 %.

Из суммы щелочных оксидов в заданном составе фарфора было вычтено содержание щелочных оксидов, вводимых за счет глинистых компонентов. В результате определилось количество щелочных оксидов, равное 3,21%, которое необходимо ввести за счет полевых шпатов.

Сумма R_2O в исследуемых полевых шпатах равна 10,058%. Следовательно, для введения расчетных 3,21% R_2O потребуется 32% полевых шпатов.

Количество кварцевых песков в шихте определяется по разности:

$$100-(27,5+22,5+32)=18$$

Таким образом, шихтовый состав расчетной массы в процентах будет следующим - (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Компонентный состав фарфоровой массы

Минеральное сырье	Месторождение	Содержание, мас. %
Каолин	Союзное	27,5
Глина огнеупорная	Берлинское	22,5
Полевой шпат	Сарыбулакское	32
Кварцевый песок	Мугоджарское	18

Для подбора оптимального состава фарфоровой массы были проведены серии лабораторных исследований. Компонентные составы подбирались на основе расчетов и практических экспериментов. Компонентные и химические составы исследованных масс приведены в таблицах (4.5-4.6).

Таблица 4.5 – Компонентные составы исследованных масс

Минеральное сырье, месторождение	Экспериментальные составы, в масс. %				
	М-1	М-2	М-3	М-4	М-5
Каолин, Союзное	27,5	25	30	25	30
Глина, Берлинское	22,5	25	20	25	20
Полевой шпат, Сарыбулакское	32	32	32	25	25
Кварцевый песок, Мугоджарское	18	18	18	25	25
Сумма	100	100	100	100	100

Таблица 4.6 – Расчетный химический состав экспериментальных фарфоровых масс

Наименование фарфоровых масс	Содержание оксидов, %								$\Delta m_{\text{пр}}$	Сумма, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂		
Масса М-1	72,93	21,90	0,62	0,31	0,06	2,35	1,44	0,39	-	100
Масса М-2	72,96	21,78	0,68	0,31	0,06	2,36	1,45	0,4	-	100
Масса М-3	72,91	22,02	0,58	0,3	0,05	2,34	1,44	0,36	-	100
Масса М-4	74,45	21,04	0,65	0,31	0,07	1,92	1,16	0,4	-	100
Масса М-5	74,39	21,28	0,56	0,30	0,06	1,90	1,15	0,36	-	100

По результатам комплексных исследований всех предварительно выбранных составов фарфоровых масс в идентичных режимах установлено, что состав М-1 наиболее удовлетворителен основным требованиям, предъявляемым к массам для изготовления электротехнического фарфора. После обжига при температуре 1340–1350 °С керамика состава М-1 имеет следующие характеристики: водопоглощение 0,0%; усадка 15, 5 %; плотность 2,39 г/см³, прочность при изгибе 63,3 МПа, электрическая прочность 26,5 кВ/мм.

4.2 Исследование процессов спекания электротехнического фарфора с использованием маршаллита и добавок волластонита

На основании предварительно проведенных исследований различных составов фарфоровых масс в работе в качестве исходной массы была принята

масса М1 – масса без добавок. Основными компонентами данной массы являются каолин союзный, глина берлинская, кварцевый песок мугоджарский, полевой шпат сарыбулакский. Для решения поставленной цели по получению электротехнического фарфора с улучшенными свойствами кварцевый песок в составе исходной массы М1 (масса без добавок) был заменен на природное тонкодисперсное кремнеземистое сырье – маршаллит. Замена кварцевого песка на маршаллит может привести к снижению температуры спекания и расширению температуры спекшегося состояния фарфора. Следующая экспериментальная масса отличалась тем, что в качестве минерализующей добавки в фарфоровых массах был использован волластонит (масса М3). Добавка волластонита может способствовать снижению вязкости расплава за счет СаО и стимулировать образование игольчатого муллита из расплава. Комплексное воздействие маршаллита и добавок волластонита на свойства фарфора исследовалось в массе М4. Компонентные составы исследуемых фарфоровых масс приведен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Компонентные составы фарфоровых масс

Минеральное сырье, месторождение	Экспериментальные составы, в масс. %			
	М1 (масса без добавок)	М2 (масса с маршаллитом)	М3 (масса с волластонитом)	М4 (масса с маршаллитом и волластонитом)
Каолин, Союзное	27,5	27,5	27,5	27,5
Глина, Берлинское	22,5	22,5	22,5	22,5
Полевой шпат, Сарыбулакское	32	32	30	30
Кварцевый песок, Мугоджарское	18			
Маршаллит, Мансурата		18		18
Волластонит, Верхне-Бадамское			2	2
Сумма	100	100	100	100

Обжиг охватывает комплекс технологических операций, определяющих в значительной мере характер технологии производства и качество изделий. В

производстве фарфоровых изделий обжиг обеспечивает получение спекшегося черепка с необходимыми физико-механическими свойствами.

Как известно, для характеристики готовности обожженного фарфора применяют величину водопоглощения, плотности, усадки и прочности при изгибе. Для установления оптимальных температур обжига и длительности выдержки нами был проведен обжиг исследуемых масс фарфора при температурах 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 °С.

На рисунках 4.1 – 4.4 представлены кривые зависимости основных свойств исследуемых образцов фарфора от температуры обжига.

На рисунке 4.1 представлены кривые изменения усадки опытных образцов фарфоровых масс, обожженных при различных температурах. Анализ данных кривых показывает, что усадка эталонной фарфоровой массы (М1) протекает начиная с 1100°С. Усадка обязана, главным образом, поверхностному натяжению образующейся жидкой фазы, стягивающему твердые частицы.

Из рисунка 4.1 видно, что кривые усадки массы М2 повышаются начиная с температуры 1000-1050°С, что свидетельствует о взаимодействии маршаллита с полевым шпатом и продуктами дегидратации глинистых материалов. Наиболее интенсивная усадка для данного состава массы протекает в интервале температур 1050-1200 °С, это связано с образованием расплава с участием тонкодисперсного кремнеземистого компонента.

Кривые изменения усадки массы М3 в отличие от масс М2 и М4 характеризуются незначительным сужением интервала спекшегося состояния, так как часть волластонита идет в расплав, снижая его вязкость. Введение волластонита в массу М3 интенсифицирует процесс спекания и стимулирует процесс муллитизации.

При замене в фарфоровых массах кварцевого песка на маршаллит и добавлении волластонита (масса М4) спекание наступает фактически при температуре 1200 °С, окончательный обжиг длится до температуры 1270 °С. Данное обстоятельство указывает на расширение интервала спекшегося

состояния, которое является результатом увеличения вязкости полевошпатового расплава, обогащенного расплавленным кремнеземом.

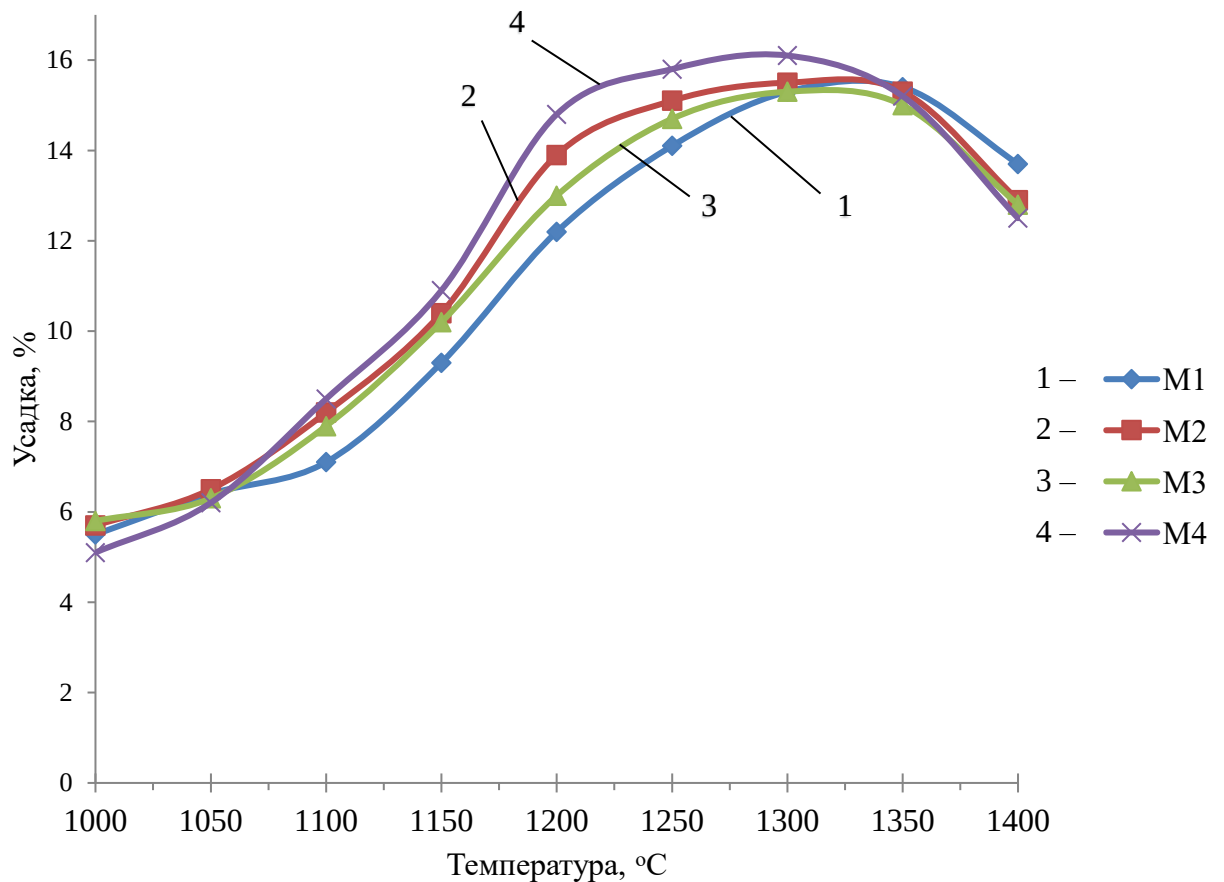


Рисунок 4.1 – Усадка образцов фарфора, обожженных при различных температурах

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

Добавка волластонита в фарфоровых массах способствует образованию маловязкого расплава с повышенной реакционной способностью [59].

В массе M4 действие волластонита на вязкость расплава осложняется тем, что он обогащен кремнеземом. Кривые усадки эталонной массы (M1) характеризуются узким интервалом спекшегося состояния.

Сравнительный анализ кривых усадки исследуемых масс показывает, что пережог во всех массах начинается практически при одной и той же температуре,

так как имеют близкий оксидный состав. Таким образом, замена кварцевых песков на высокодисперсный кремнеземсодержащий компонент – маршаллит и введение волластонитов обеспечивает снижение температуры спекания до 1270 °С и расширяет интервал спекшегося состояния до 70 °С.

Анализ изменения плотности образцов исследуемых фарфоровых масс (рис. 4.2) показал, что масса М1 максимального значения плотности достигает при температуре 1320-1340 °С. Это связано с физико-химическими процессами, которые протекают в керамической массе при нагревании до вышеуказанной температуры.

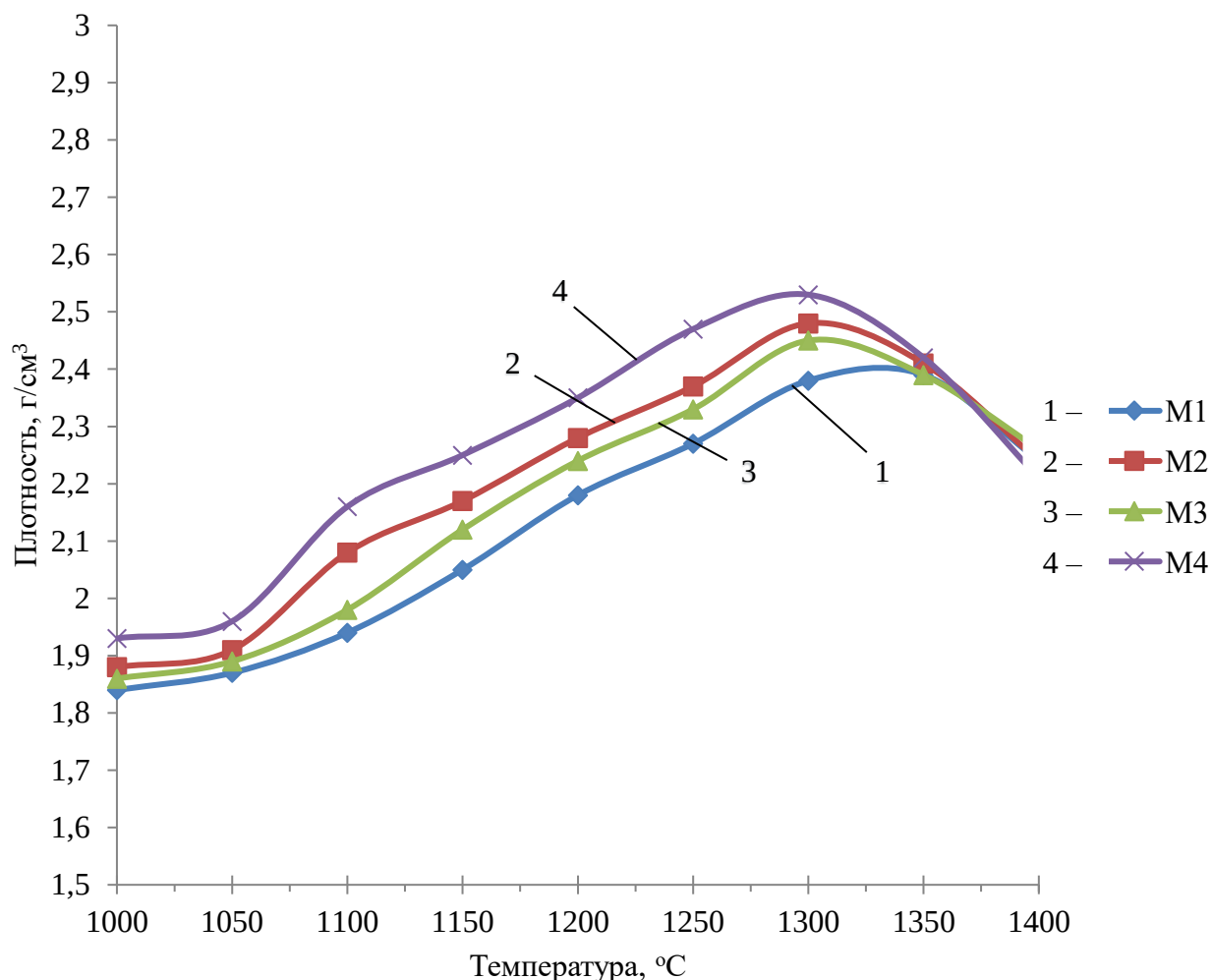


Рисунок – 4.2 Плотность образцов фарфора, обожженных при различных температурах

М1 – масса без добавок; М2 – масса с маршаллитом; М3 – масса с волластонитом; М4 – масса с маршаллитом и волластонитом

Кривые изменения плотности масс М2 и М3 практически идентичны, отличие состоит в небольшом превышении значений плотности массы М2. Более высокие показатели плотности массы М2 связаны с появлением расплава при низких температурах обжига.

Самый высокий показатель плотности имеет керамика массы из М4, он составляет 2,53 г/см³.

Из графика зависимости водопоглощения от температуры обжига (рис. 4.3) видно, что водопоглощение массы М1 снижается равномерно начиная с 1050 °С и приближается к нулевому значению при температуре 1300 °С. Нулевое его значение достигается при температуре 1330-1340 °С.

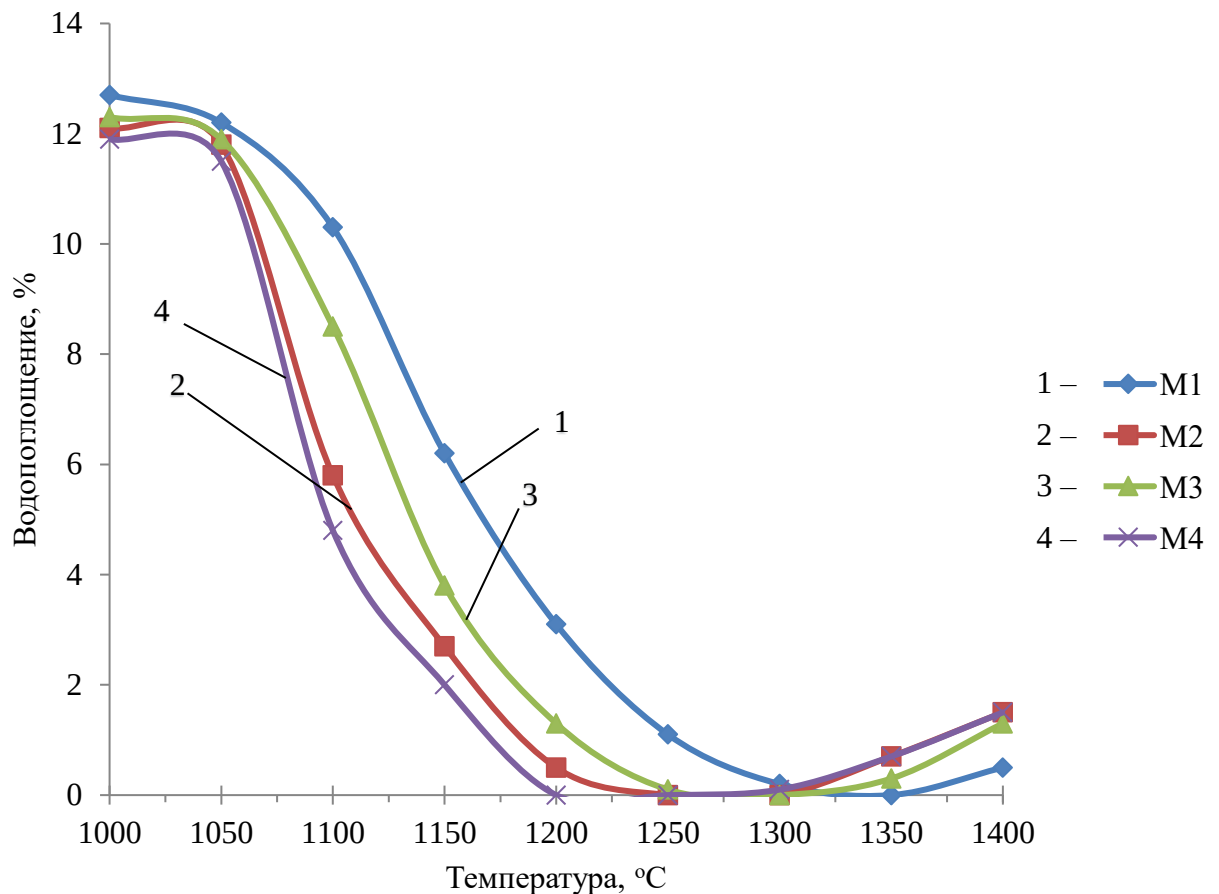


Рис. 4.3 Водопоглощение образцов фарфора, обожженных при различных температурах

М1 – масса без добавок; М2 – масса с маршаллитом; М3 – масса с волластонитом; М4 – масса с маршаллитом и волластонитом

Опытные образцы массы М2 нулевого водопоглощения достигают при температуре 1290 °С, масса с волластонитом М3 – при температуре 1300 °С. Образцы фарфоровых масс с маршаллитом и волластонитом М4 имеют наиболее низкую температуру обжига – 1270 °С, что подтверждается нулевым значением водопоглощения при данной температуре [101, 102].

Таким образом, изменение водопоглощения опытных образцов фарфоровых масс при различных температурах обжига показывает, что использование в фарфоровых массах маршаллита вместо кварцевого песка снижает температуру спекания на 40-50 °С, а при совместном введении в массу маршаллита и волластонита температура спекания снижается еще больше – до 1270 °С (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Водопоглощение образцов фарфора, обожженных при различных температурах

Температура обжига, °С	Водопоглощение, %			
	Обозначение фарфоровых масс			
	М1 (масса без добавок)	М2 (масса с маршаллитом)	М3 (масса с кварцевым песком и волластонитом)	М4 (масса с маршаллитом и волластонитом)
1000	12,7	12,1	12,3	11,9
1050	12,2	11,8	11,9	11,5
1100	10,3	5,8	8,5	4,8
1150	6,2	2,7	3,8	2,0
1200	3,1	0,5	1,3	0,0
1250	1,1	0,0	0,1	0,0
1300	0,2	0,0	0,0	0,1
1350	0,0	0,7	0,3	0,7
1400	0,5	1,5	1,3	1,5

Интервалы спекшегося состояния исследуемых масс М1 (масса без добавок) и М3 (масса с волластонитом) практически идентичны и составляют 30 – 40 °С. В массе с волластонитом (М3) он сдвигается в более низкий температурный интервал (1280 – 1320 °С). Интервал спекшегося состояния масс М3 (масса с

маршаллитом) и М4 (масса с маршаллитом и волластонитом) составляет 70 – 80 °С.

Анализ изменения прочности при изгибе опытных образцов исследуемых масс (рис. 4.4) показал, что прочность образцов масс М2 и М4 растет более интенсивно начиная с температуры 1000 °С. Показатели прочности всех масс достаточно высоки и соответствуют требованиям ГОСТа, предъявляемым фарфоровым материалам данного класса. Введение волластонита в массу заметно влияет на показатели прочности.

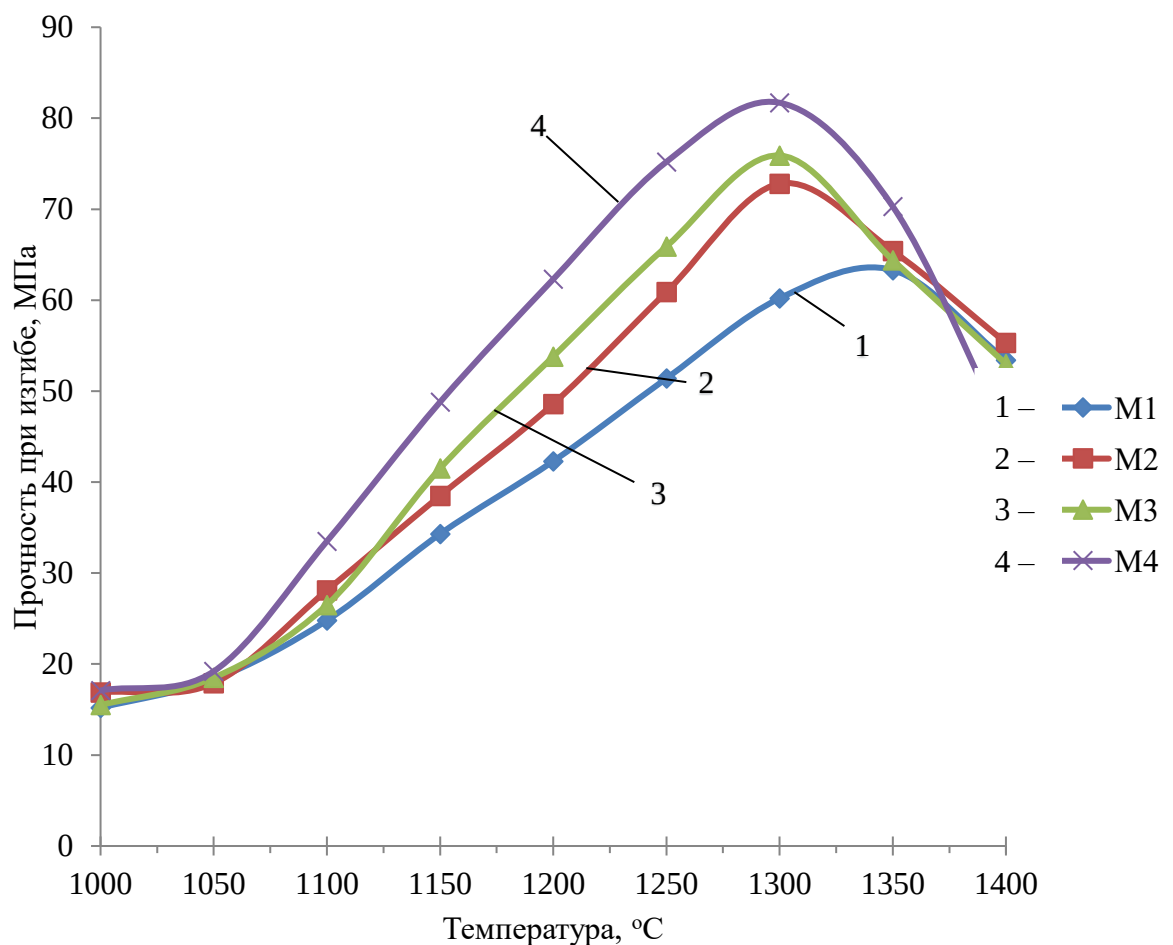


Рис. 4.4 Прочность при изгибе образцов фарфора, обожженных при различных температурах

М1 – масса без добавок; М2 – масса с маршаллитом; М3 – масса с волластонитом; М4 – масса с маршаллитом и волластонитом

Прочность образцов фарфора массы с волластонитом (М3) повышается на 20 % (75,9 МПа) по сравнению с прочностью образцов исходного состава (М1). Наибольшей прочностью – 81,7 МПа обладают керамические образцы масс М4 (25 %). Температура обжига данных масс на 70-80 °С ниже температуры массы М1. Высокие показатели прочности можно объяснить содержанием в массе маршаллита и волластонита. Прочность при изгибе массы с маршаллитом М2 повышается на 15 % (72,8 МПа) [103, 104].

Выдержка как изотермический период в высокотемпературной стадии обжига фарфора способствует уменьшению температурного градиента внутри изделия. Положительное значение и целесообразность выдержки доказаны многочисленными исследованиями. В этой стадии обжигаемый материал состоит примерно на половину (40-60 %) из жидкой фазы. Следовательно, это один из наиболее ответственных периодов обжига, так как при этом возникает опасность размягчения и деформации изделий. Только благодаря высокой вязкости полевошпатового расплава сохраняется заданная геометрическая форма изделий в этот период обжига [47, 105, 106].

Согласно результатам экспериментальных исследований ряда авторов, изучавших эти процессы, можно сделать заключение, что в случае изотермического высокотемпературного нагрева процессы муллитизации, как и стеклообразования, протекают весьма интенсивно вначале, а затем скорости их постепенно уменьшаются. Экспериментальные данные показывают, что зависимость муллитизации от длительности изотермического обжига имеет логарифмический характер [47, 107, 108].

Исследования по определению длительности выдержки при оптимальной температуре обжига масс М1, М2, М3 и М4 показали, что для них всех она составляет 2 часа.

4.3 Кривые плавкости исследованных фарфоровых масс

Для получения предварительной оценки спекаемости масс были построены кривые плавкости с использованием диаграмм состояния систем $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 4.5 и рис. 4.6). Выбор двух систем объясняется незначительной разницей в содержаниях K_2O и Na_2O в массе.

Положительное значение диаграммы состояния заключается в том, что она дает возможность определить как последовательность выделения твердых фаз, так и предельное состояние, к которому стремится система, этим определяется направление процессов обжига.

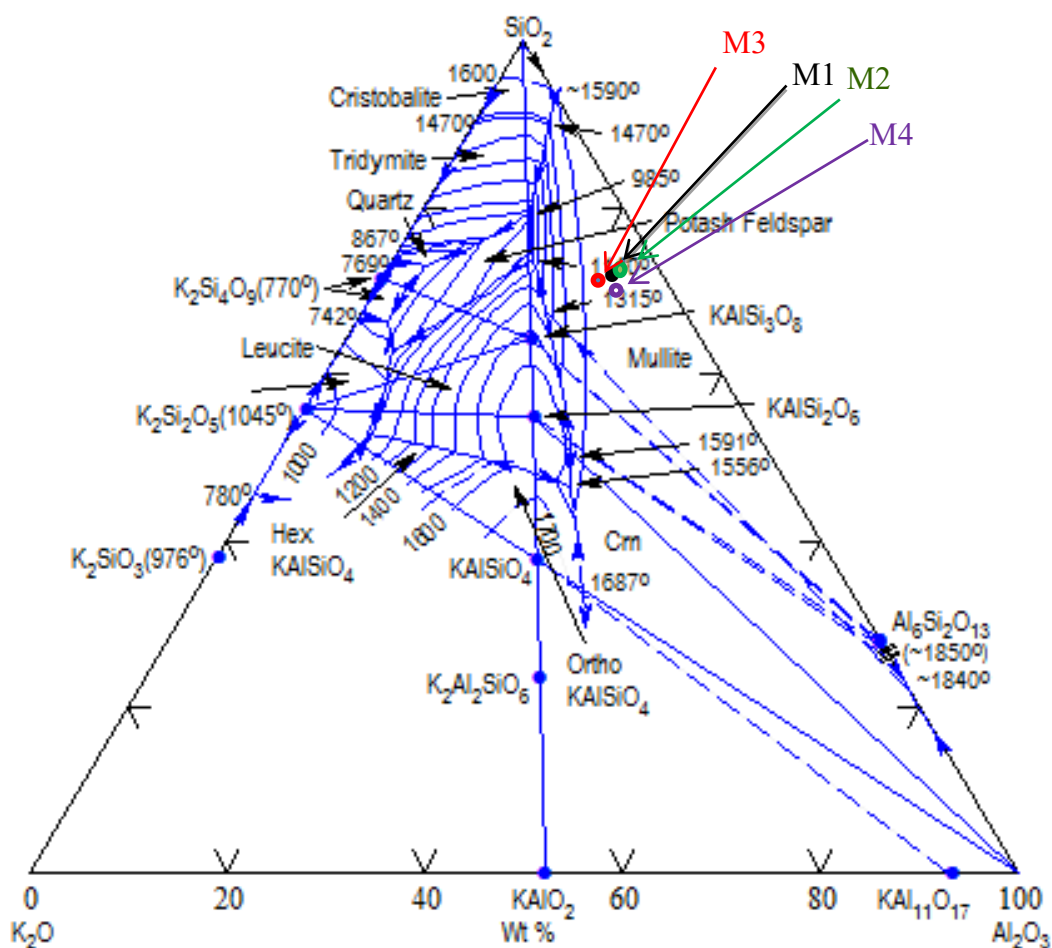


Рисунок 4.5 - Диаграмма состояния системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (по Шереру и Боуэну)

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

Разработанные составы располагаются в пределах элементарного треугольника $\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Первичной фазой кристаллизации является муллит, а конечными продуктами кристаллизации будут калиевый полевой шпат, тридимит и муллит.

При пересчете на систему $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Fe_2O_3 пересчитывался на Al_2O_3 , а K_2O , CaO , MgO пересчитывались на Na_2O (таблица 4.9).

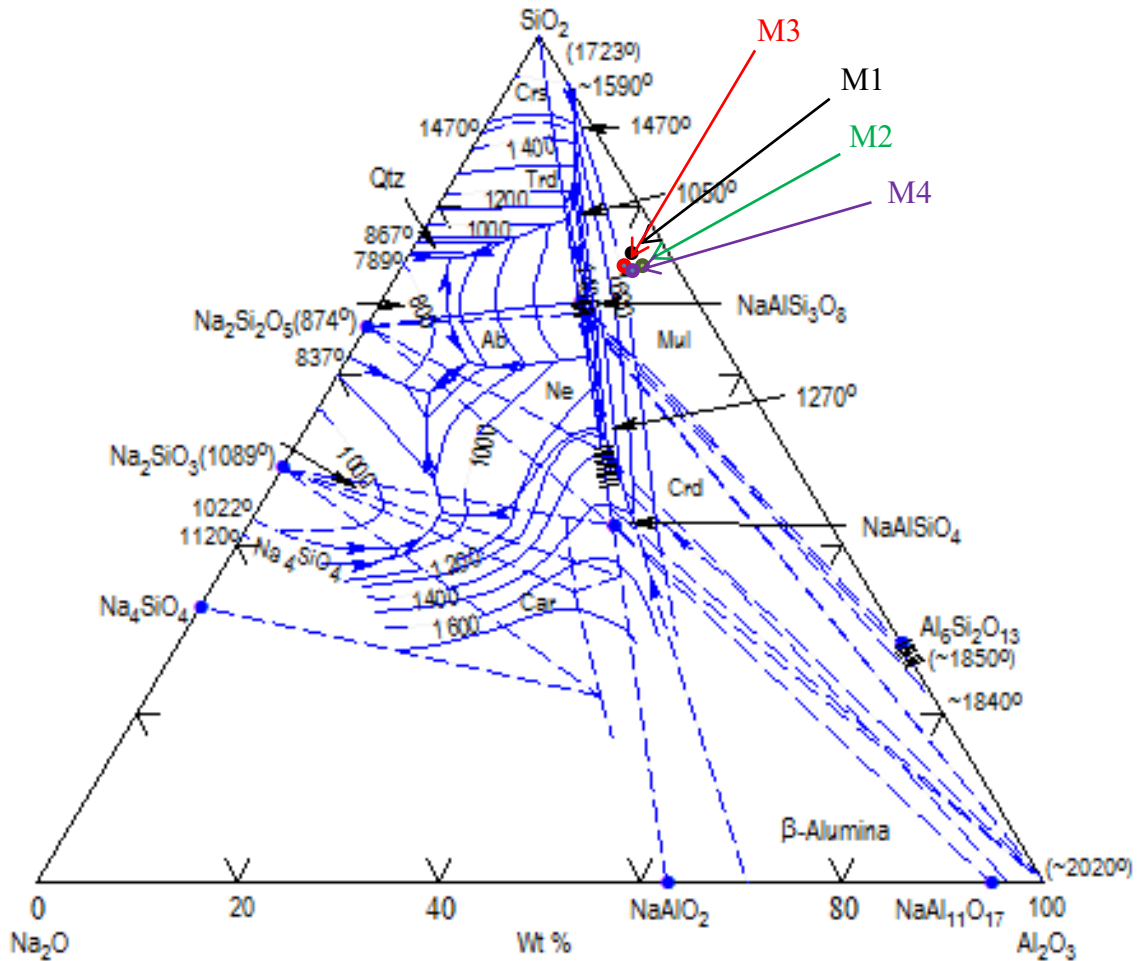


Рисунок 4.6 – Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (по Осборну и Муану)

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

При пересчете на систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Fe_2O_3 также как и в предыдущей системе пересчитывался на Al_2O_3 , а K_2O , CaO , MgO на Na_2O (таблица 4.10).

Таблица 4.9 – Составы масс М1, М2, М3 и М4, пересчитанные на компоненты системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Состав	Содержание оксидов в массе, в %			
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Сумма
М1 – масса без добавок	72,62	22,20	5,18	100
М2 – масса с маршаллитом	72,14	22,89	4,97	100
М3 – масса с волластонитом	71,67	21,91	6,42	100
М4 – масса с маршаллитом и волластонитом	71,19	22,59	6,22	100

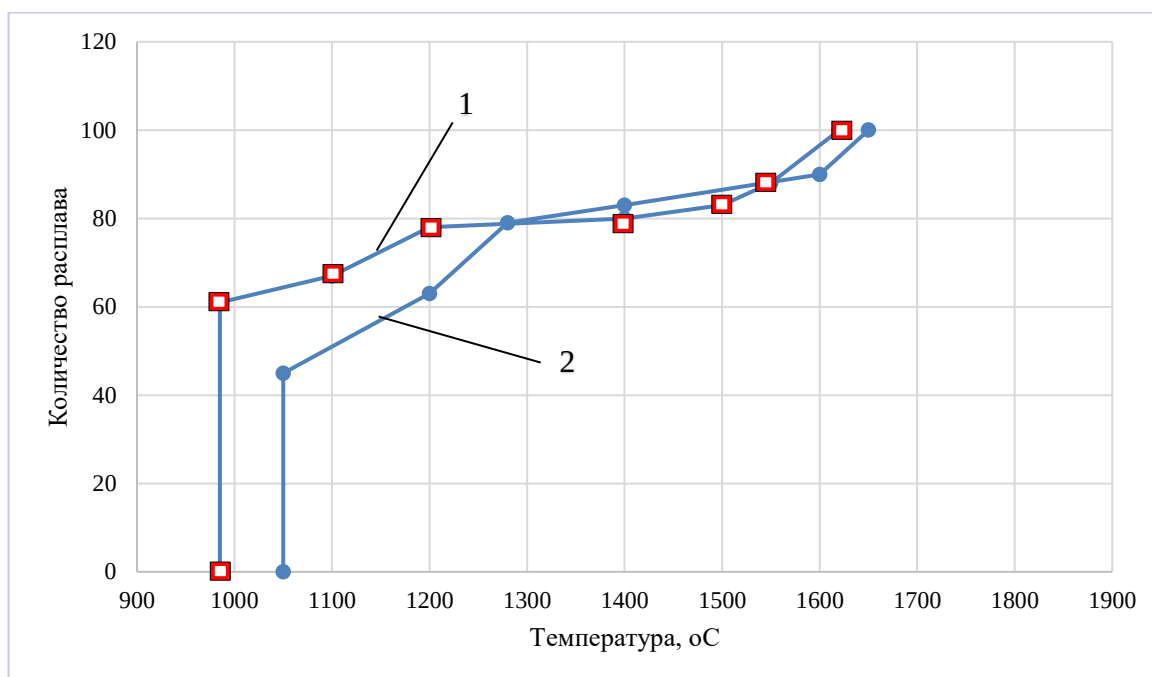
Таблица 4.10 – Составы масс М1, М2, М3 и М4, пересчитанные на компоненты системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Состав	Содержание оксидов в массе, в %			
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Сумма
М1 – масса без добавок	73,92	22,61	3,47	100
М2 – масса с маршаллитом	73,38	23,29	3,33	100
М3 – масса с волластонитом	73,27	22,40	4,33	100
М4 – масса с маршаллитом и волластонитом	72,73	23,08	4,19	100

Для построения кривых плавкости были использованы пересчитанные составы исследуемых масс (таблица 4.9 и 4.10). Кривые плавкости представлены на рисунке 4.7.

Количество первичного расплава, образующегося в фарфоровых массах, в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ составляет 45 %, в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ – 61 % (рис. 4.7). По равновесным кривым плавкости вышеуказанных систем при температуре обжига 1270 – 1350 °С образуется 79 – 81 % расплава с постепенным повышением его количества до 100 °С при температуре 1620 – 1650 °С. Кривые плавкости исследуемых масс по системам $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ начиная с температуры 1280 °С практически идентичны, отличие наблюдается до температуры 1270 – 1280 °С. На данном температурном участке количество

расплава по системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ больше на 10 – 15 % по сравнению с расплавом в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$.



*Рисунок 4.7 – Равновесные кривые плавкости исследуемых масс
1 – система $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 2 – система $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$*

Равновесные кривые плавкости с фактическими результатами по спеканию фарфоровых масс не соответствуют (рисунок 4.1, 4.3).

4.4 Исследование спекания композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами

В работе были проведены исследования спекания двух композиций: полевой шпат с кварцевым песком (ПШКВ) и полевой шпат с маршаллитом (ПШМ). Образцы готовились по той же технологии, что и исследуемые фарфоровые массы. Обжиг проводился при температурах 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °C. Кривые усадки образцов исследуемых композиций представлены на рис. 4.8. В температурном интервале 600-1000 °C изменения

линейных размеров незначительные, что характеризуется на графике прямой, соответствующей 2% усадке. Увеличение значения усадки для композиций с маршаллитом наблюдается с температуры обжига 1000 °С. Максимального значения (14,3 %) усадка достигает при температуре обжига 1200 °С, остается неизменной данное значение и при температуре 1300 °С. Резкое изменение кривой усадки образцов с маршаллитом в интервале температур 1100-1200 °С объясняется интенсивным плавлением активного тонкодисперсного кремнеземистого компонента в расплаве полевого шпата.

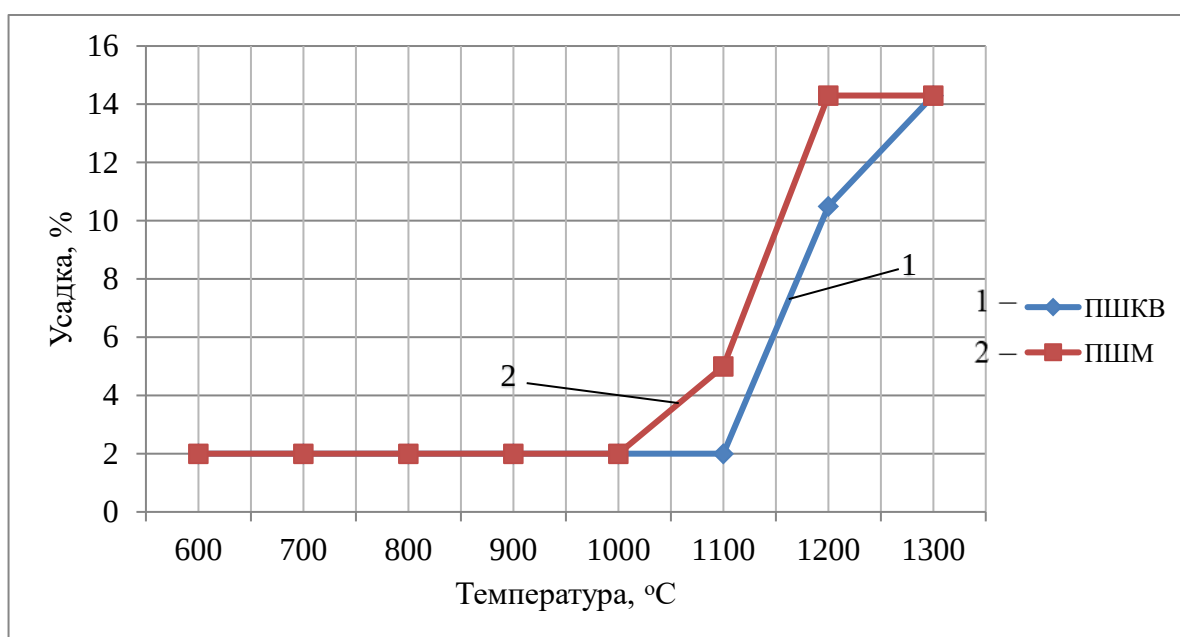


Рисунок 4.8 – Усадка образцов композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами, обожженных при различных температурах

1 – ПШКВ – полевой шпат с кварцевым песком; 2 – ПШМ – полевой шпат с маршаллитом

Усадка образцов композиций с кварцевым песком до температуры 1100 °С не превышает 2 % (таблица 4.11), дальнейшее повышение температуры сопровождается ростом значений усадки до 14 % при температуре 1300 °С.

Анализ кривых усадки исследуемых композиций показал, что спекание композиций с маршаллитом начинается при температуре 1100 °С, что

практически на 100 °С ниже температуры спекания кварц-полевошпатовой композиции.

Таблица 4.11 – Усадка образцов композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами, обожженных при различных температурах

Композиция	Температура обжига, °С							
	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
	Усадка, %							
Полевой шпат с кварцевым песком (ПШКВ)	2	2	2	2	2	2	10,5	14,3
Полевой шпат с маршаллитом (ПШМ)	2	2	2	2	2	5	14,3	14,3

Определение водопоглощения масс, обожженных до 800 °С, не проводилось, они рассыпаются практически в момент затворения водой. Образцы композиций с полевым шпатом и кварцевым песком, обожженные при 900 °С, также рассыпаются в воде, но скорость разрушения в воде немного ниже по сравнению с предыдущими массами.

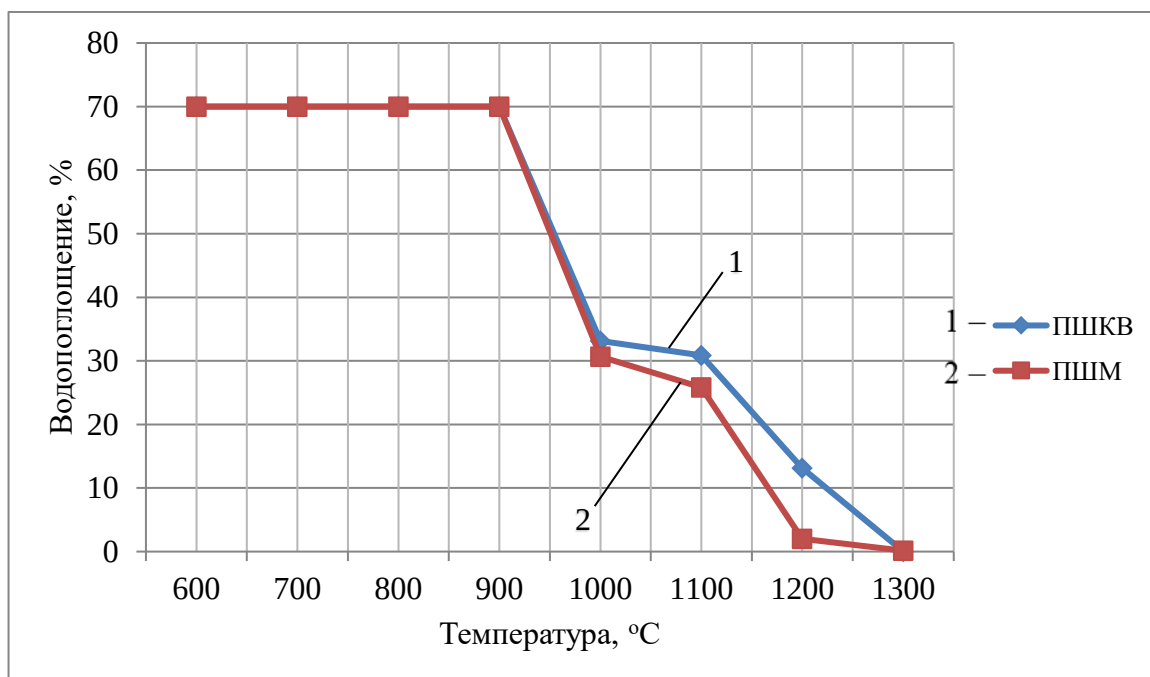


Рисунок 4.9 – Водопоглощение образцов композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами, обожженных при различных температурах

1 – ПШКВ – полевой шпат с кварцевым песком; 2 – ПШМ – полевой шпат с маршаллитом

Композиция с полевым шпатом и маршаллитом, которая обжигалась при 900 °С, при погружении в воду не рассыпается, разрушение образцов происходит только при кипячении. Определение водопоглощения образцов из исследуемых композиций становится возможным начиная с температуры обжига 1000 °С.

Таблица 4.12 – Водопоглощение образцов композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами, обожженных при различных температурах

Композиция	Температура обжига, °С							
	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
	Водопоглощение, %							
Полевой шпат с кварцевым песком (ПШКВ)	70	70	70	70	33,11	30,84	13,15	0,02
Полевой шпат с маршаллитом (ПШМ)	70	70	70	70	30,68	25,84	2	0,14

Анализ изменения водопоглощения образцов исследуемых композиций показал, что значения водопоглощения композиции ПШКВ снижаются равномерно, начиная с температуры 1100 °С, и достигают нулевого значения при температуре 1300 °С (рис. 4.9, таблица 4.12).

Водопоглощение композиции ПШМ приближается к нулевому значению (2,0 %) при температуре 1200 °С, тогда как значение водопоглощения композиции ПШМ при данной температуре равняется 13,2 %. При обжиге композиции с маршаллитом температура спекания снижается на 100 °С. Полученные результаты показывают, что тонкодисперсный маршаллит активно взаимодействует с полевым шпатом, начиная с 1000 °С.

4.5 Процессы фазообразования при обжиге исследованных фарфоровых масс

В процессе термической обработки разработанных керамических масс протекают традиционные сложные физико-химические преобразования, которые сопровождаются структурными и фазовыми изменениями. Количественные соотношения кристаллических и аморфных фаз в обожженном материале колеблется в довольно широких пределах в зависимости от состава массы,

дисперсности компонентов сырьевой смеси, от способа его переработки и режима обжига.

Комплексный термический анализ исследуемых фарфоровых масс был проведен на дериватографе Q-1500D. Массы нагревались до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Все исследованные массы характеризуются значительным эндотермическим эффектом с максимумом при температурах около 570-580 °С и экзотермическим эффектом с максимумом при 975 °С (рис. 4.10 – 4.13). Эндозэффект обусловлен удалением химически связанной воды в глине и каолине. Температура экзотермического эффекта связана со структурными изменениями продуктов разложения каолина и глины. Кривые ДТА всех исследуемых масс практически идентичны. Действие маршаллита и волластонита в данном температурном интервале (до 1000 °С) мало сказывается на природе и температуре эндотермического и экзотермического эффектов. Частицы маршаллита, видимо, взаимодействуют с продуктами дегидратации глины и полевым шпатом в твердой фазе на границе, без образования какого-либо соединения, происходит припекание частиц. Данное предположение подтверждается увеличением прочности в массах с маршаллитом без изменения усадки опытных образцов. В твердой фазе глинистые частицы покрывают удлиненные частицы волластонита и связывают их. При нагревании масс с волластонитом выше 1000 °С часть волластонита взаимодействует на границе, по-видимому, с образованием анортита. Непрореагировавшая часть волластонита с появлением расплава растворяется в нем, снижая вязкость.

Кривые ТГ исследуемых фарфоровых масс характеризуются тремя температурными интервалами потери массы. Первый участок – от 0 до 400 °С, второй участок – от 400 до 750 °С, третий участок – от 750 до 1000 °С. Потери массы эталонного состава на первом этапе составляют 0,42 %, что обусловлено удалением физически связанной, абсорбированной и межпакетной воды из сырьевых материалов и шихты. Потери массы на втором этапе составляют 2,36 % и связаны они с разложением каолина и глины. Наименьшие потери массы

фиксируются на третьем этапе нагревания – 0,13 %, это связано с разложением примесных минералов (таблица 4.13).



Рисунок 4.10 Термограмма массы без добавок (M1)



Рисунок 4.11 Термограмма массы с маршаллитом (M2)

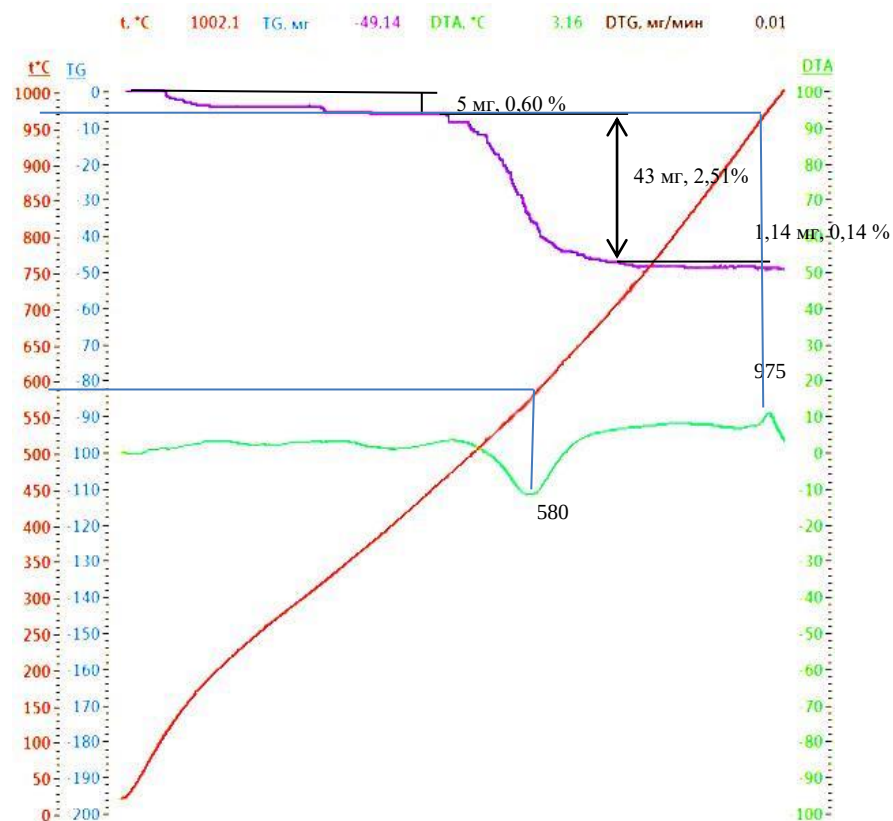


Рисунок 4.12 Термограмма массы с волластонитом (М3)

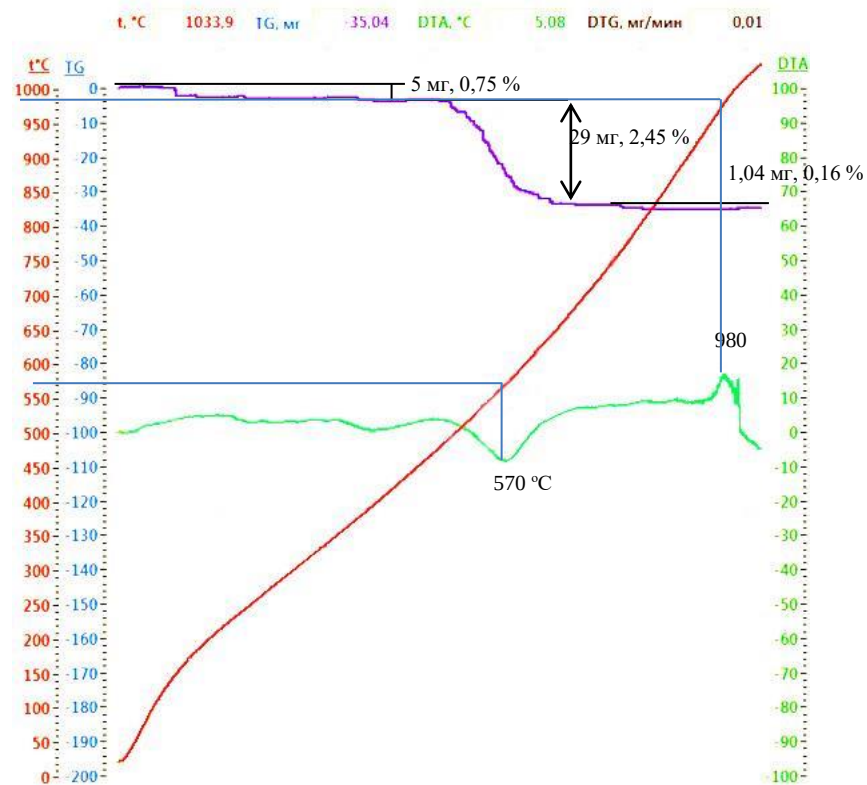


Рисунок 4.13 Термограмма массы с маршаллитом и волластонитом (М4)

Кривые ТГ масс с маршаллитом (рисунок 4.11), как и эталонной массы, разделены на три температурных участка потери массы. Отличие состоит в небольшом увеличении потерь на каждом участке. Данный факт связан, по-видимому, с постепенным удалением абсорбированной при мокром помоле воды из маршаллита.

Таблица 4.13 – Потери массы при нагревании фарфоровых масс по данным термического анализа

Наименование фарфоровых масс	$\Delta m_{\text{пр.}} \%$		
	Температурные интервалы, °С		
	20-400	400-750	750-1000
М1 (масса без добавок)	0,42	2,36	0,13
М2 (масса с маршаллитом)	0,71	2,43	0,21
М3 (масса с волластонитом)	0,6	2,51	0,14
М4 (масса с маршаллитом и волластонитом)	0,75	2,45	0,16

Масса с волластонитом (рисунок 4.12) отличается от предыдущих масс небольшим увеличением потерь на третьем этапе, что связано с разложением примесных минералов в составе волластонита.

Высокотемпературные фазовые превращения в разработанных составах масс изучались рентгенографическим методом (рисунок 4.14 – 4.17).

В массе М1 с повышением температуры обжига наблюдаются следующие изменения в фазовом составе.

До температуры 1100 °С обжигаемая масса содержит каолининовый остаток, включающий первичный муллит и избыточный аморфный кремнезем, полевой шпат и кварц.

Начиная с 1100 °С происходит постепенное уменьшение рефлексов полевого шпата, что свидетельствует о начале его плавления и нарастании количества стекловидной фазы. Эти изменения фазового состава сопровождаются уплотнением массы и как результат уменьшением пористости, которые, по данным [47], являются результатом стягивания зерен кварца и изменений каолинита.

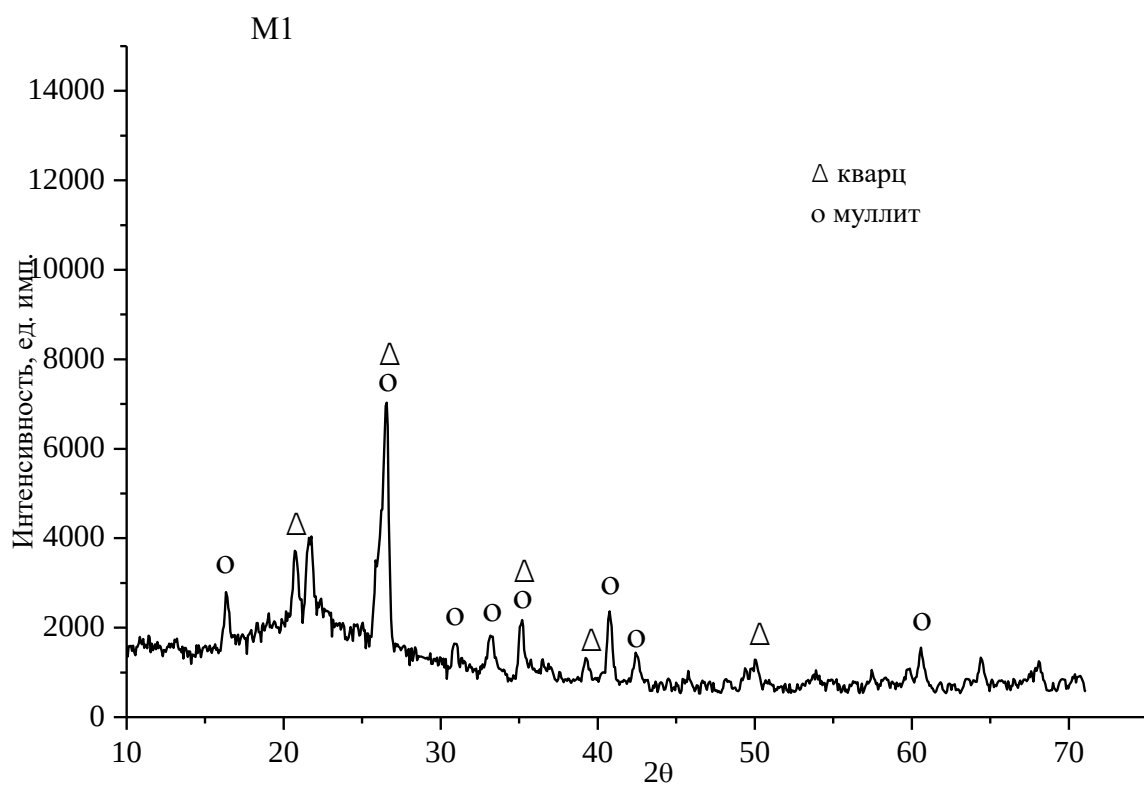


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1340 ± 10 °C из массы без добавок (M1)

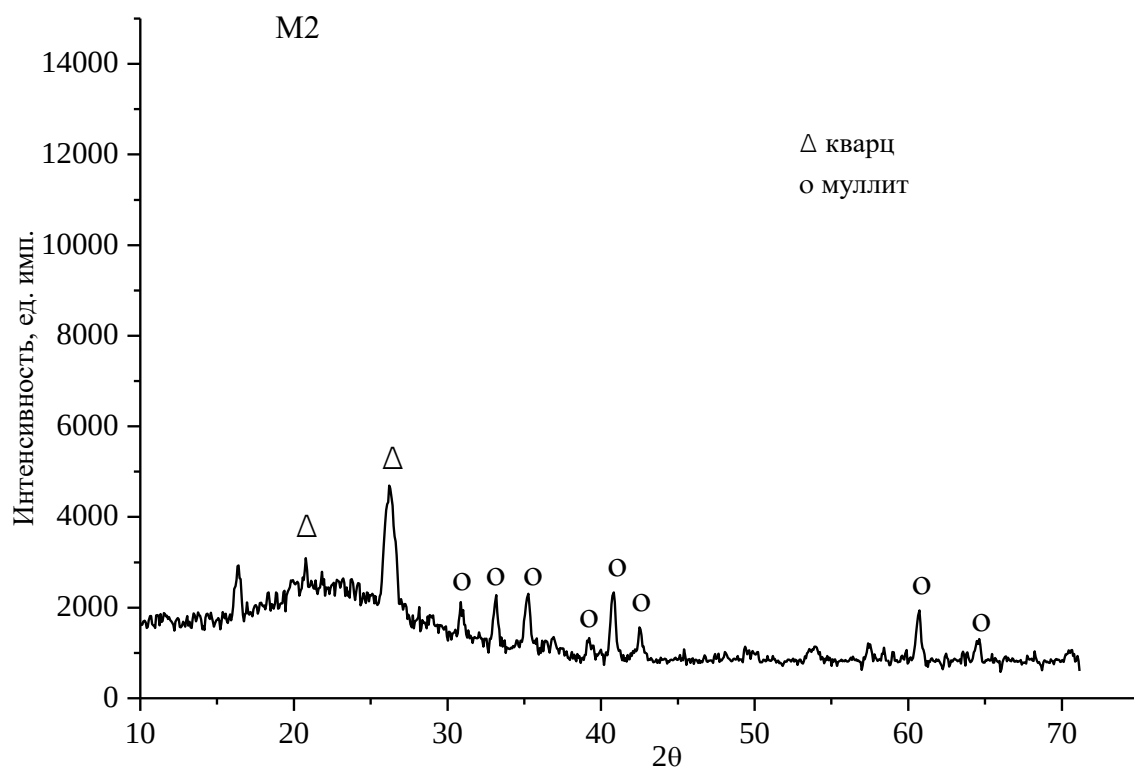


Рисунок 4.15 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1290 ± 10 °C из массы с маршаллитом (M2)

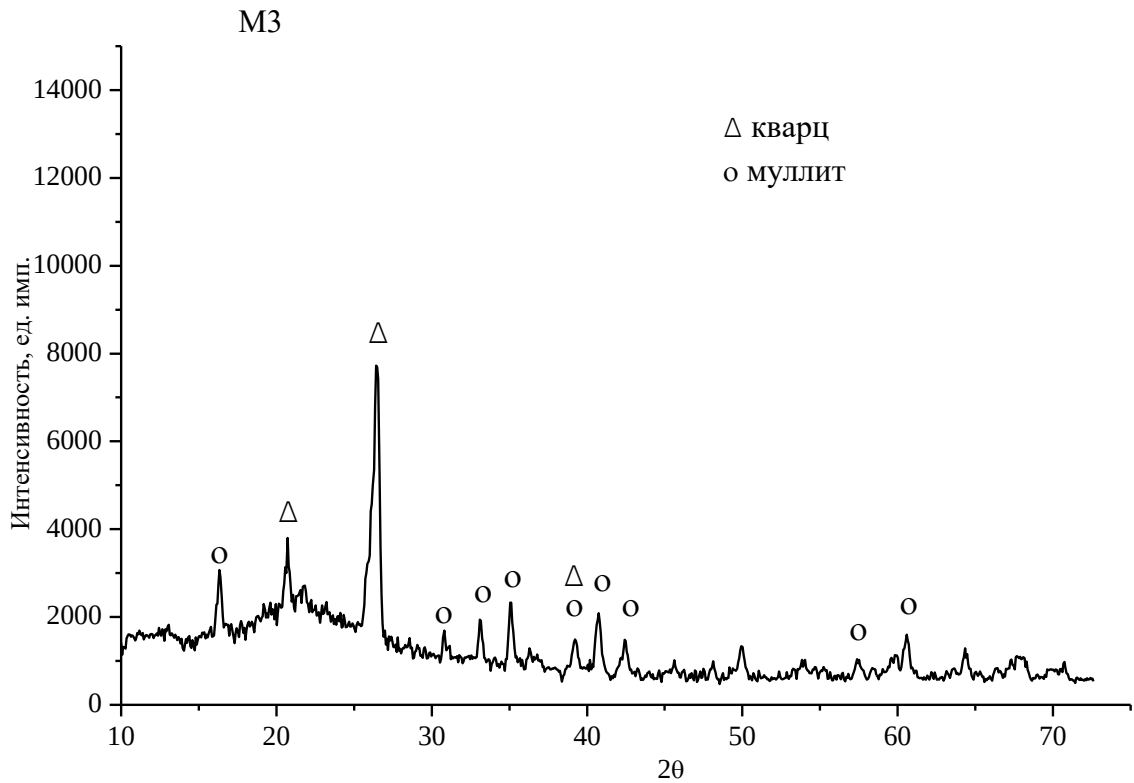


Рисунок 4.16 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1300 ± 10 °C из массы с волластонитом (МЗ)

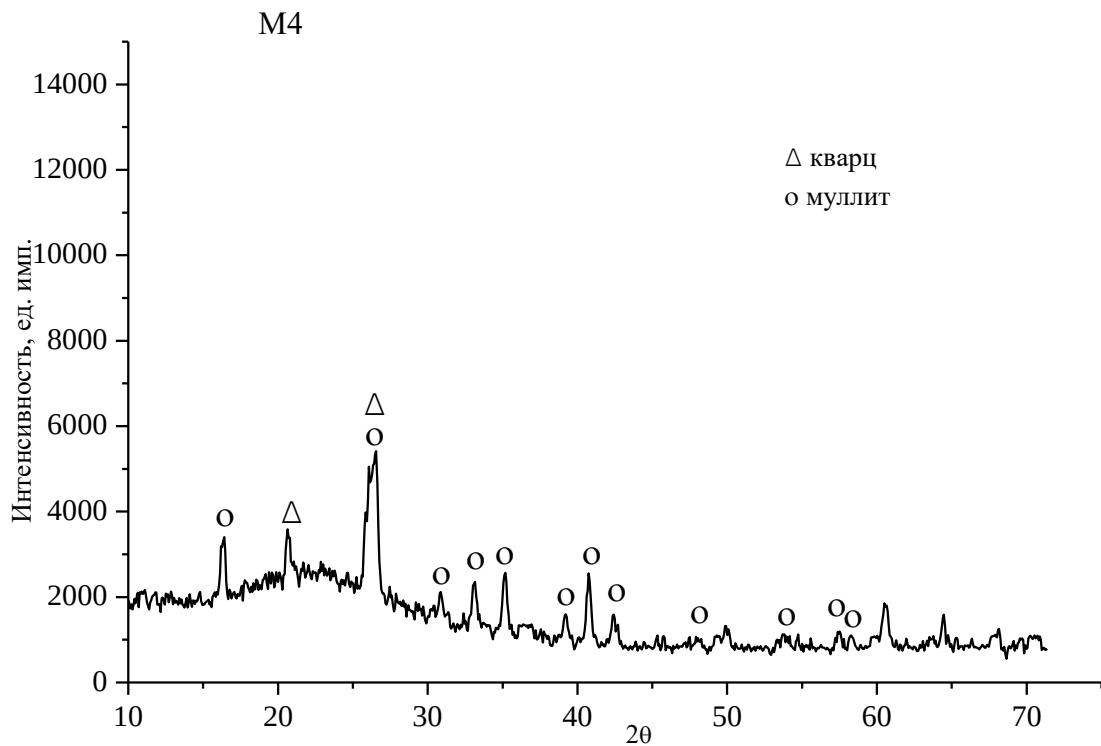


Рисунок 4.17 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1270 ± 10 °C из массы с маршаллитом и волластонитом (М4)

Известно [27], что при повышении температуры между жидкой фазой, богатой кремнекислотой, и первичным муллитом протекает интенсивная реакция, и первичный муллит быстро растворяется.

При образовании пересыщенного муллитом расплава муллит снова выкристаллизовывается, но уже со своеобразным игольчатым габитусом вторичного муллита. Далее содержание вторичного муллита возрастает. На рентгенограмме это проявляется в росте интенсивностей рефлексов муллита. В то же время с повышением температуры обжига рефлексы кварца ослабевают.

Замена в фарфоровой массе кварцевых песков на маршаллит (масса М2) оказывает заметное влияние на высокотемпературные фазовые изменения. На рентгенограмме продуктов обжига фарфоровой массы с маршаллитами уменьшение интенсивностей рентгеновских максимумов кварца начинается на 30-40 °С ниже, чем в эталонной массе, что свидетельствует о взаимодействии высокодисперсного маршаллита с полевыми шпатами с образованием бинарных эвтектик.

Влияние минерализующих добавок на процессы, происходящие при термической обработке, имеют многоплановый характер. Оно связано с влиянием их на твердофазовые процессы при обжиге, с видом добавки и кристаллохимическими характеристиками вносимых ею катионов, с влиянием на активность образующегося силикатного расплава и с их влиянием на процессы кристаллизации и роста кристаллов [109, 110].

Процессы, протекающие при обжиге фарфоровых масс с добавкой минерализаторов, достаточно изучены. Согласно [110, 111], до температур появления расплава (800 – 850 °С) в процессе кристаллизационного структурообразования в твердой фазе фарфора участвуют минеральные добавки, которые разрушаются посредством дегидратации, декарбонизации в области температур 400 – 800 °С. Добавки этих групп термоактивируют процесс деструкции метакаолинита с образованием промежуточных соединений – центров активации муллитообразования.

В следующем периоде структурообразования в области температур от 800 – 900 °С до 1100 °С появляется эвтектический расплав. Жидкая фаза интенсифицирует процессы переноса вещества за счет диффузии и вязкостного течения. В этом интервале температур продолжаются и твердофазные реакции, сопровождающиеся образованием муллита из продуктов разложения метакеолинита и внутри аморфизированных зерен полевого шпата.

Твердофазная реакция разложения метакеолинита приводит к его аморфизации и частичной сегрегации на оксиды [110, 112-118]. Полной сегрегации метакеолинита не происходит из-за затруднения диффузии в твердом состоянии. Поскольку $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не является основным промежуточным продуктом преобразования структуры метакеолинита, в [114] делается предположение, что образующиеся кристаллы шпинелевой фазы являются лишь зародышами для кристаллизации муллита.

По [110] добавки минерализаторов влияют на структурообразование фарфора в рассматриваемом интервале температур следующим образом. Добавки оксидов магния, кальция и особенно их комбинации снижают температуру появления жидкой фазы примерно на 100 °С и изменяют структуру и свойства расплава, снижая его вязкость. При этом активируются диффузионные процессы, идущие с участием расплава, увеличивается его растворяющая способность.

Микроструктура продукта преобразования метакеолинита отличается тем, что одна из фаз – муллит распределяется в виде островков внутри другой, представленной частицами аморфного кремнезема, окруженными алюмосиликатными кластерами [110, 111].

В интервале температур 900 – 1000 °С малые добавки минерализаторов действуют таким образом, что оксид кальция, вероятно, преобразует кластеры в геленит ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), который служит затравкой для кристаллизации муллита [111].

В псевдоморфозах по полевоому шпату за счет замещения ионов K^+ ионами Ca^{2+} образуется анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Возможно, что сначала, как и при муллитообразовании в обычном фарфоре, в псевдоморфозах по полевоому шпату

появляется муллит, а затем по кристаллам муллита (при введении Ca^{2+}) – анортит. Если количества ионов Ca^{2+} недостаточно для образования анортита, они концентрируются на границе раздела кристалл – стеклофаза и при охлаждении способствуют выделению ликвационных капель по кристаллам муллита [110, 111].

Вышеописанная модель справедлива и в достаточной степени точно объясняет действие добавок оксидов кальция и магния при введении их в активном состоянии – в виде разлагающихся до 800-900 °С соединений [110].

В данной работе в фарфоровой массе МЗ, когда в качестве минерализатора использовали волластонит, процессы нарастания и уменьшения его вязкости в указанном температурном интервале идут медленнее за счет перехода в расплав кремнезема, входящего в состав данного соединения. Поэтому действие добавки волластонита в указанном температурном интервале сказывается очень незначительно.

Влияние минерализующих волластонитовых добавок на процессы, происходящие в массе МЗ при термической обработке, проявляется при более высоких температурах (1100-1350 °С). Это связано с процессами, идущими с участием жидкой фазы, которая образуется за счет бинарных эвтектик.

Использование минерализаторов до 2%, вероятно, является недостаточным, чтобы выделяющиеся новообразования были зафиксированы на рентгенограммах, так как количество вводимых ими оксидов кальция не превышает 1,5 %. В данном случае оксид кальция, растворяясь в расплаве, влиял на образование и соотношение кристаллических фаз.

Данные дифракционной картины продукта обжига фарфоровой массы М4 свидетельствуют о том, что фазово-структурные изменения в данной массе сдвигаются в область меньших температур. Это происходит благодаря комплексному воздействию минерализаторов в виде волластонита и взаимодействию высокодисперсного маршаллита с полевым шпатом. Высокая реакционная способность маршаллита объясняется тем, что размер частиц маршаллита соизмерим с размером частиц глинистых минералов. В массе М4

содержание кристаллов муллита увеличилось по сравнению с массами М1-М2, о чем свидетельствует рост интенсивностей дифракционных максимумов муллита на рентгенограмме продуктов обжига.

4.6 Формирование структуры электротехнического фарфора

Введение минерализующих добавок в керамические массы в незначительных количествах приводит к улучшению процесса фарфорообразования и увеличению появления кристаллов муллита. Последние, в свою очередь, повышают качественные характеристики готовых изделий [7, 87-90].

В качестве минерализующих добавок нами впервые исследованы добавки волластонита Верхне-Бадамского месторождения.

Известно [1], что проводимость фарфоровых изоляторов имеет смешанный ионно-электронный характер. Ионная составляющая проводимости определяется щелочными ионами Na^+ и K^+ , а щелочноземельные ионы практически не участвуют в проводимости до 1000°C . В поле постоянного тока в фарфоре возникает явление электролиза. А его продукты Na^+ и K^+ окисляются и могут вступать во вторичные реакции с материалом, что обычно служит причиной пробоя изоляторов.

Исследования некоторых авторов [91-96] подтвердили целесообразность замены в фарфоре щелочных ионов щелочноземельными, в частности, ионами Ca^{2+} . Это благоприятно влияет на электрические и физико-механические свойства электрофарфора.

Нами выполнены серии экспериментов по определению оптимального количества добавок волластонита для получения нового по составу фарфора. При этом учитывались результаты исследований химического и минерального составов, технологических свойств, физико-химических процессов и фазовых превращений при термообработке каолинов, беложгущихся глин, кварцевых песков, полевых шпатов и волластонитов. Для определения действия

минерализаторов на свойства фарфора были разработаны составы с добавкой волластонитов от 1 до 5 %.

Процесс приготовления керамических масс включал следующие основные операции – дробление материалов в щековой дробилке, тонкий совместный помол каменистых и глинистых материалов, магнитная очистка и приготовление пластичной массы.

Мокрый тонкий помол осуществлялся в шаровой мельнице при соотношении материала, шаров и воды, равном 1:1,5:1. В качестве мелющих тел использовали уралитовые шары. Длительность помола составляла 6 часов.

Размеры частиц фарфоровой массы (в мкм) и содержание их (в %) приведены на рисунке 4.18

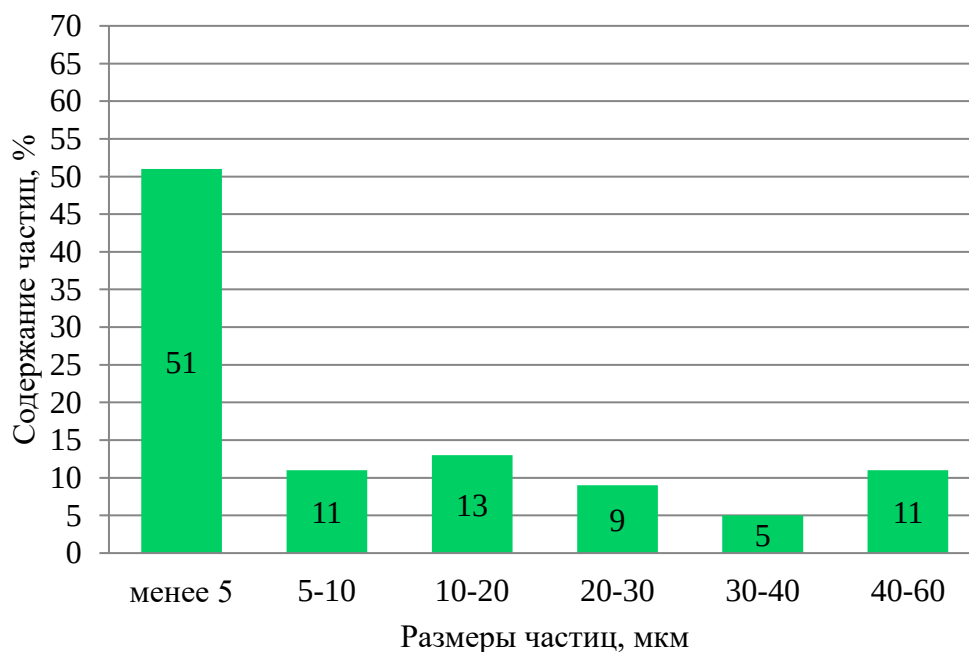


Рисунок 4.18 – Гистограмма размера частиц фарфоровой массы с волластонитом (МЗ) после мокрого помола

Влажность формовочной массы составляла 17-19%. Образцы изготавливались на лабораторном оборудовании методом пластичной технологии. Высушенные до остаточной влажности, равной 1%, опытные образцы обжигались при температуре 900-1400 °С.

Равномерное распределение добавок волластонитов в фарфоровой массе обеспечивается совместным помолом каменистых и глинистых компонентов (рис. 4.19).

Анализ изменения прочности образцов в зависимости от температуры обжига (рисунок 4.20) показывает, что при обжиге масс с добавкой волластонитов до 2 % наблюдается равномерное повышение прочности до температуры 1250 - 1300 °С. Затем при подъеме температуры выше 1300 °С она понижается. Прочность керамических масс с содержанием волластонитов от 2 до 3 % повышается до температуры 1200 °С, но только до значений 40-48 МПа. Затем также как и в предыдущих массах наблюдается понижение прочностных характеристик. Образцы фарфора с добавкой волластонитов от 3 до 5 % имеют очень низкие показатели прочности, поэтому их значения не отражены в графике.

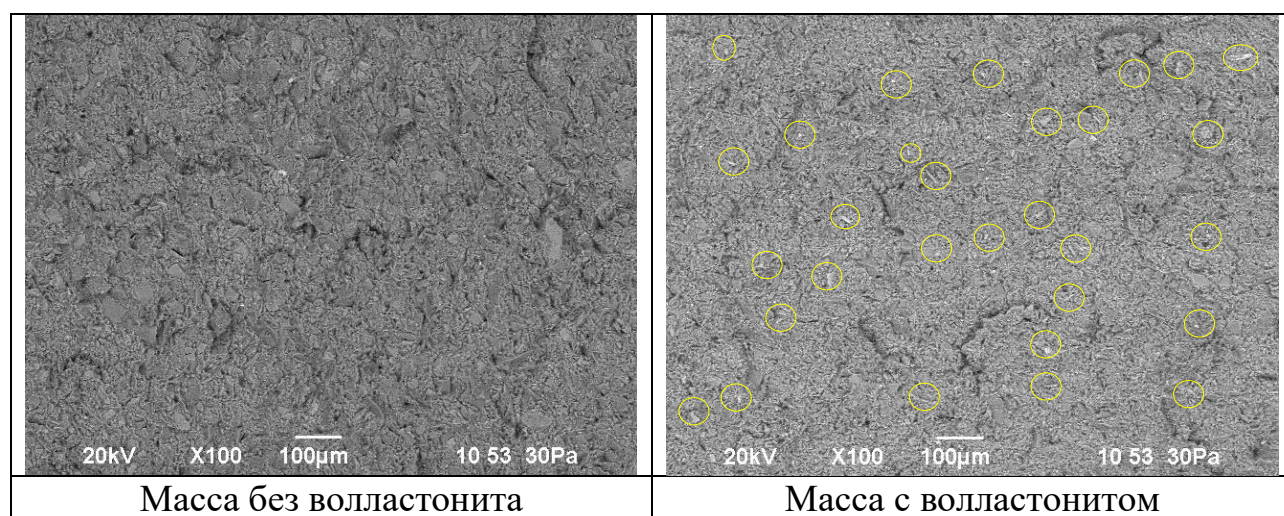


Рисунок 4.19 – Микрофотография распределения волластонита в необожженной фарфоровой массе после сушки (выделенные фрагменты)

Высокие показатели прочности образцов с добавкой волластонитов до 2 % при более низкой температуре (1290-1300 °С) по сравнению с классическим фарфором, объясняются тем, что волластонит в составе фарфоровой массы способствует образованию расплава с повышенной реакционной способностью.

Это ускоряет процесс структурообразования керамики, повышает в составе стеклофазы содержание малоподвижных ионов кальция [97-100].

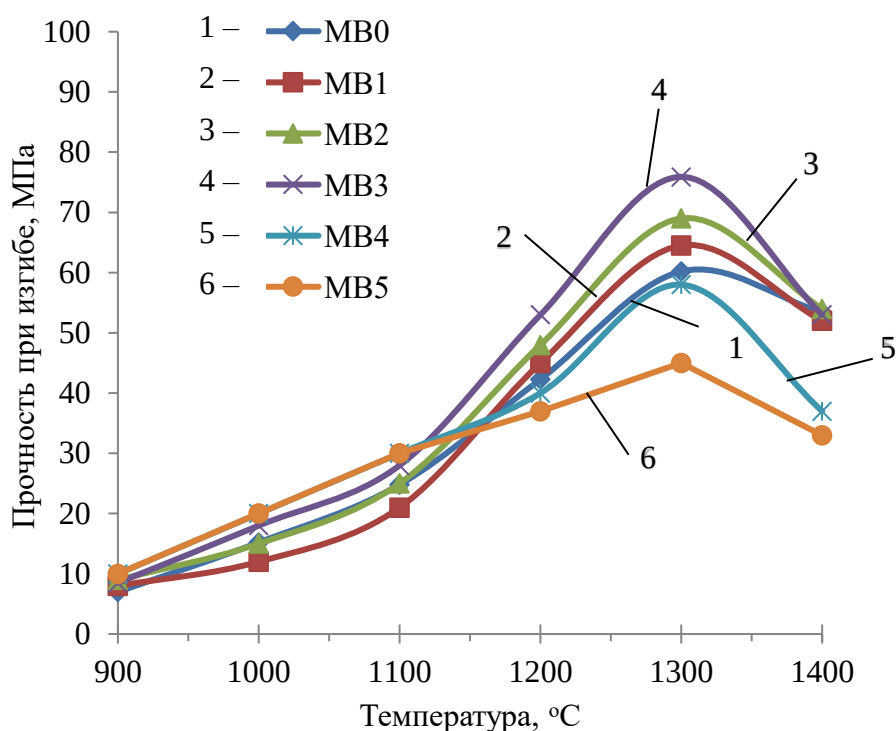


Рисунок 4.20 - Изменение прочности образцов фарфора с различным содержанием волластонита после обжига при различных температурах (1 – масса без волластонита, 2 – масса с содержанием волластонитов 1 %, 3 – 1,5 %, 4 – 2 %, 5 – 2,5 %, 6 – 3 %)

Более высокое содержание волластонитов в массах - от 2 до 5 % сужает интервал спекания фарфора и повышает степень пористости.

Снижение показателей прочности образцов с добавками волластонитов более 2-х % объясняется следующим образом. Расплав, содержащий ионы Ca^{+2} , активизирует диффузионные процессы, протекающие с участием жидкой фазы. Увеличение кальциевой составляющей расплава приводит к снижению его вязкости. Чрезмерное снижение вязкости расплава ухудшает его сопротивляемость давлению, возникающему в порах материала при повышении температуры. В результате повышается пористость фарфора. По-видимому, именно эти факторы являются причиной снижения механической прочности образцов (рисунок 4.21).

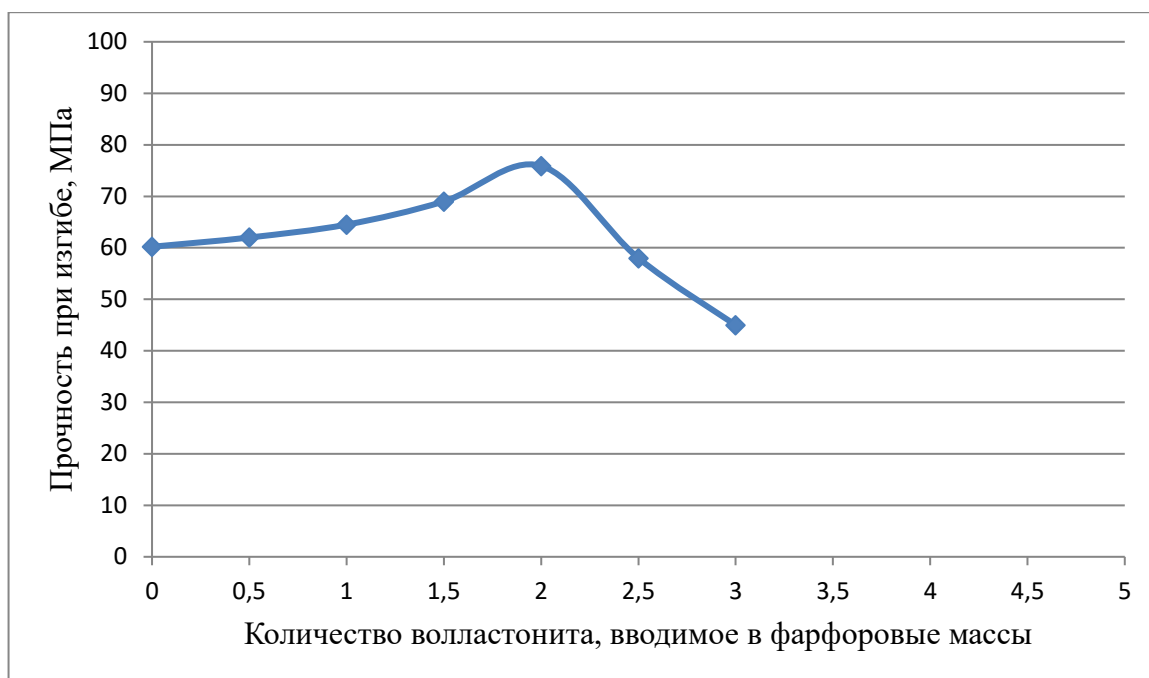


Рисунок 4.21 – Изменение прочности образцов фарфора в зависимости от содержания волластонита (температура обжига 1300 °С)

Анализ микроструктуры образцов фарфора, используя возможности растровой электронной микроскопии, позволяет судить о его фазовом составе, количестве кристаллических новообразований, видах и размерах пор.

Нами была исследована микроструктура образцов фарфоровых масс М1, М2, М3 и М4, обожженных при найденных оптимальных температурах (рисунок 4.22 а–г, 4.23–4.29, приложение В).

На рисунках 4.22а, 4.23, 4.26, приложение В представлены электронные микрофотографии скола фарфора массы М1 при различных увеличениях. Из снимков видно, что образец имеет довольно плотную структуру. Общий вид микроструктуры представлен четко различимыми реликтами полевого шпата, состоящими из стекла и муллита, зернами остаточного кварца, окруженными ободками высококремнеземистого стекла и закрытыми порами различной величины и форм. На увеличенных снимках отчетливо видно, как из полевошпатового расплава (стекла) прорастают выделения муллита различного габитуса. Имеются участки, пронизанные крупными хорошо развитыми кристаллами и участки, в которых имеются частые переплетения хорошо

различимых кристаллов муллита. Размеры кристаллов муллита большей частью составляют 2 – 3 мкм.

Электронные снимки микроструктуры образца массы М2 (рисунок 4.22б, 4.27, приложение В) были также сделаны при различных увеличениях. Это позволяет более детально рассмотреть фазово-структурные новообразования. На микрофотографиях скола образца массы М2 можно увидеть заметное уменьшение размеров и количества остаточного кварца, что подтверждает высокую реакционную способность мелкодисперсного маршаллита. Размеры единичных зерен остаточного кварца, как видно из рисунка приложения В, составляют 1 – 2 мкм. Уменьшилось также количество закрытых пор. Черепок образца массы М2 имеет более однородную и более плотную структуру. Основной постоянной фазой, в которой диспергированы другие фазы, является стекловидная фаза. Структурно стекловидная фаза массы М2 представляет систему, проросшую мелкими субмикроскопическими, равномерно рассеянными кристаллами муллита.

Микроструктура черепка образцов массы М3 (рисунок 4.22в, 4.24, 4.28, приложение В) представляет собой гетерогенную систему, состоящую из кристаллической, стекловидной и газовой фаз. На снимке отчетливо выделяются стекловидно-муллитовые области, принадлежащие исходным частицам полевого шпата, и почти неразложившиеся массивы глинистых веществ. Также в материале видны закрытые поры. Вышеотмеченные кристаллы муллита в местах бывшего полевого шпата по размерам и характеру развития совершенно различны. В реликтах полевого шпата крупные иглы муллита растут от поверхности по мере изменения состава за счет диффузии щелочей. Присутствуют зерна кварца с окружающим его ободком стекломассы, поверхность зерен кварца разъедена полевошпатовым расплавом.

При увеличении в 5000 раз (рисунок 4.22в) видно, что зерна муллита простираются вплоть до внешней кромки ободка стеклофазы, а внутри кварцевого стекла наблюдаются типичные микротрещины, вызванные большим сжатием кварцевого зерна по сравнению со сжатием окружающей его массы.

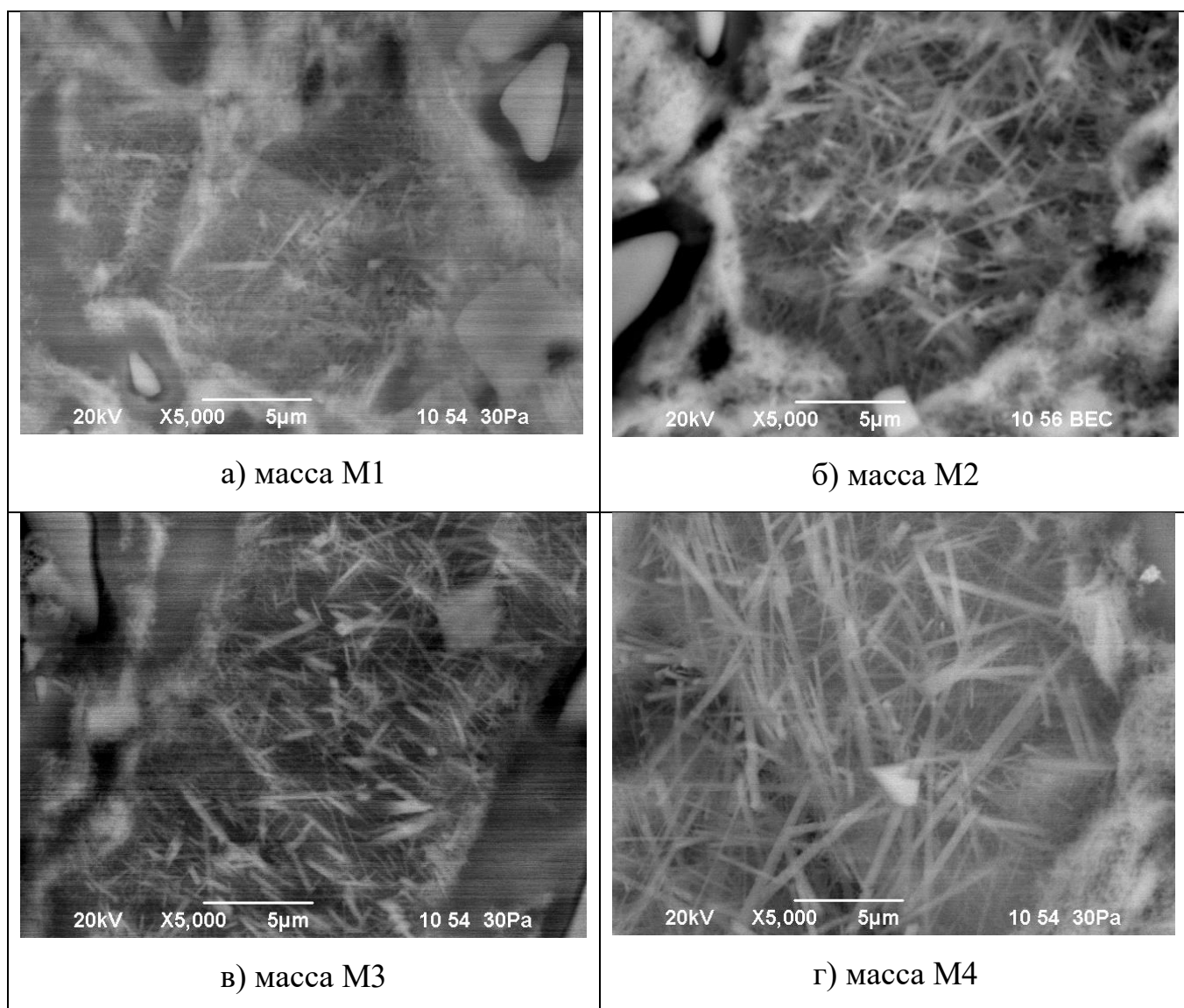


Рисунок 4.22 – Микрофотографии керамических образцов, обожженных при оптимальных температурах

М1 – масса без добавок (1340 °С); М2 – масса с маршаллитом (1290 °С); М3 – масса с волластонитом (1300 °С); М4 – масса с маршаллитом и волластонитом (1270 °С)

Микрофотографии скола фарфоровых образцов массы М4 представлены на рисунках 4.22г, 4.25, 4.29, приложение В. Видно, что структура черепка образцов, содержащих маршаллит и волластонит, отличается более плотным строением и характеризуется наибольшей степенью муллитизации. Поры практически отсутствуют. Количество и длина игольчатых кристаллов муллита в черепке по сравнению с массами М1 и М2 увеличилось. Это связано с комплексным воздействием высокодисперсных маршаллитов и волластонитов. Замена

кварцевого песка на маршаллит способствует снижению температуры появления жидкой фазы, а волластонит изменяет структуру и свойства расплава, который образуется за счет бинарных эвтектик. Активируются диффузионные процессы, идущие с участием расплава, растет его растворяющая способность. В результате увеличивается количество растворенного первичного муллита и трансформация его в кристаллическую фазу в виде вторичного муллита. На электронных снимках структуры образцов массы М4 эти кристаллы муллита представлены большей частью в полевошпатовых участках в виде шагрени и густого войлока (рисунок 4.29). Редкие зерна остаточного кварца, в основном, имеют размер 5 - 10 мкм. Небольшие размеры кварцевых зерен благоприятно влияют на термические свойства фарфоровых масс. Фарфоровые образцы массы М4 имеют хорошую степень зрелости.

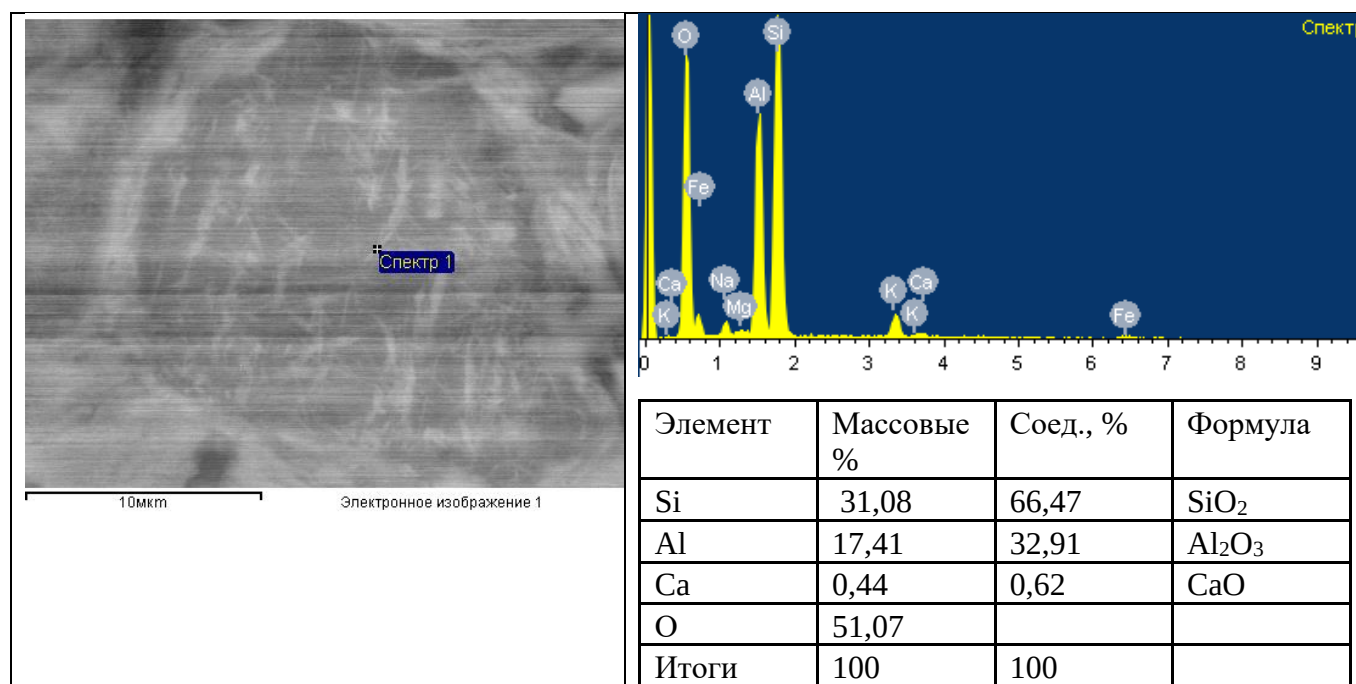


Рисунок 4.23 – Микрофотография керамики, обожженной при 1200 °C из массы без добавок (М1)

В массах с волластонитом и маршаллитом количество игольчатых кристаллов муллита увеличивается. Данный факт указывает на то, что добавки волластонита стимулируют образование игольчатых кристаллов муллита.

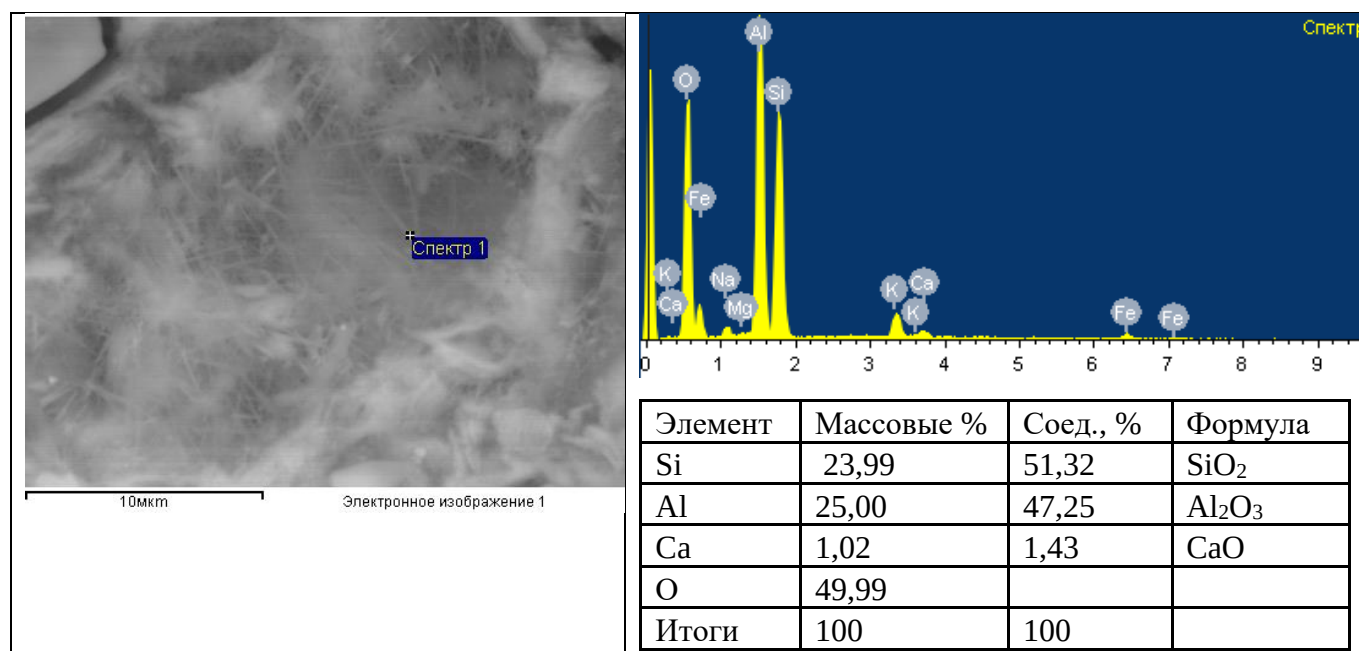


Рисунок 4.24 – Микрофотография керамики, обожженной при 1200 °C из массы с волластонитом (M3)

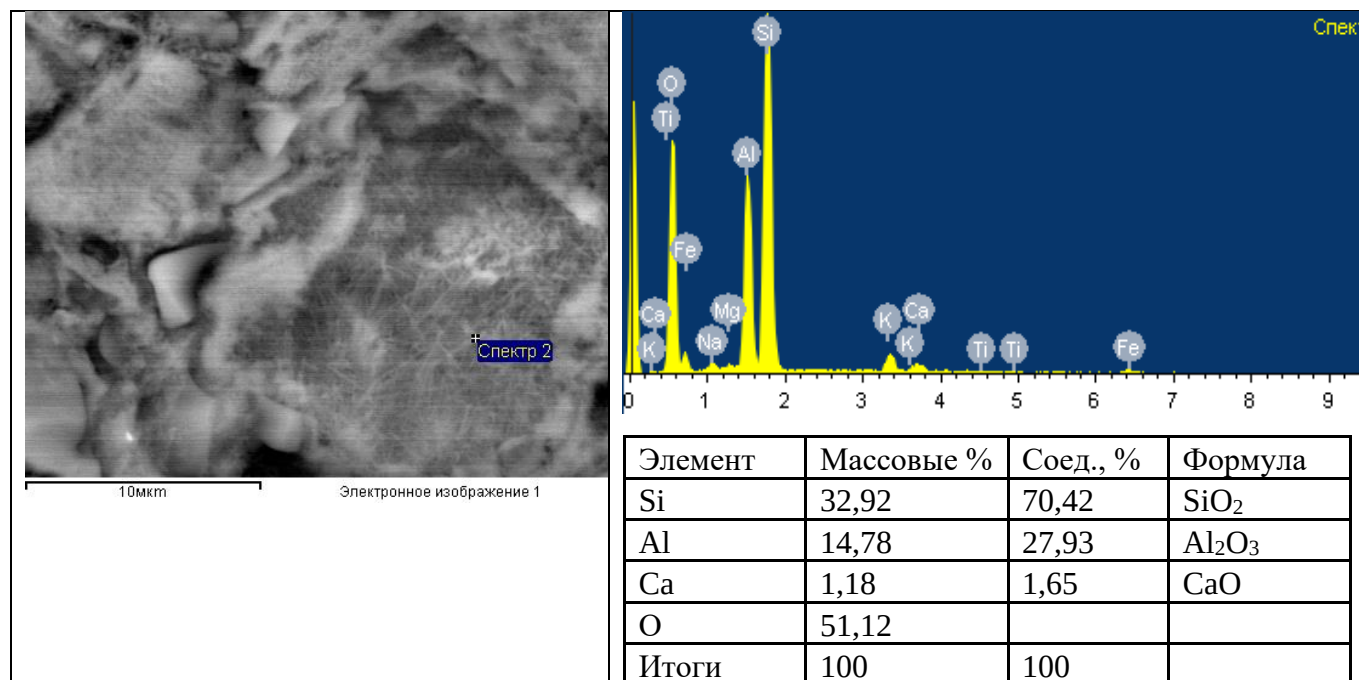


Рисунок 4.25 – Микрофотография керамики, обожженной при 1200 °C из массы с маршаллитом и волластонитом (M4)

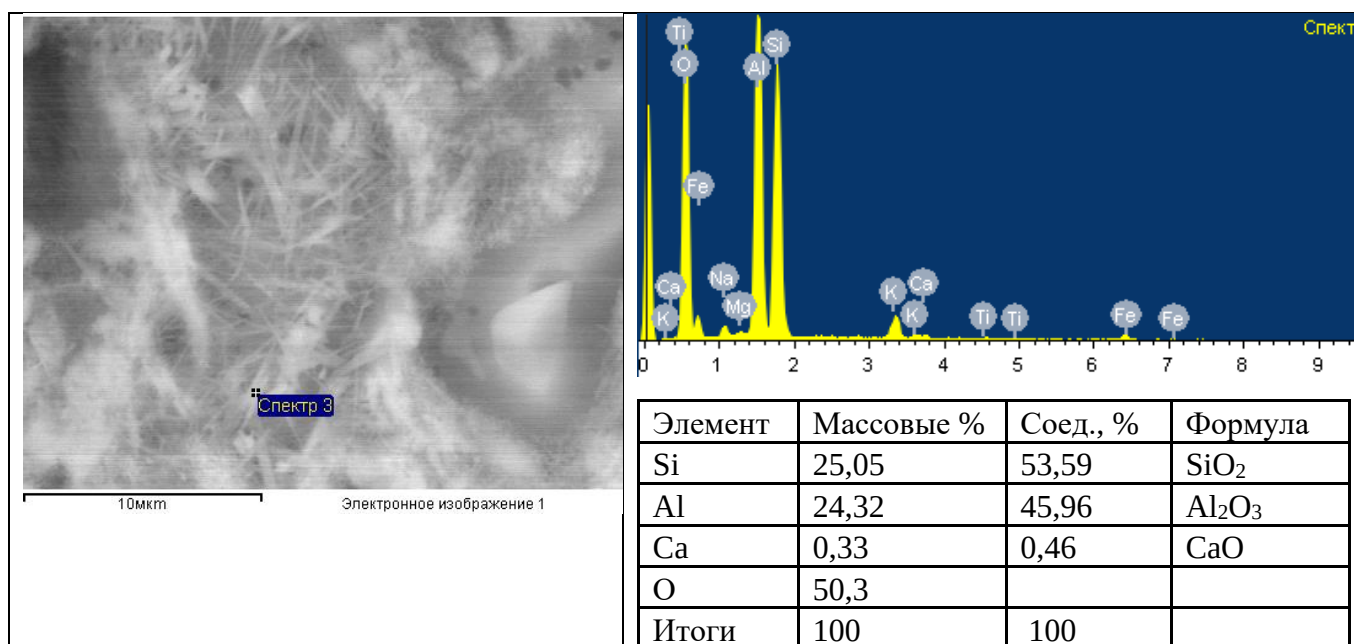


Рисунок 4.26 – Микрофотография керамики, обожженной при 1320 °C из массы без добавок (M1)

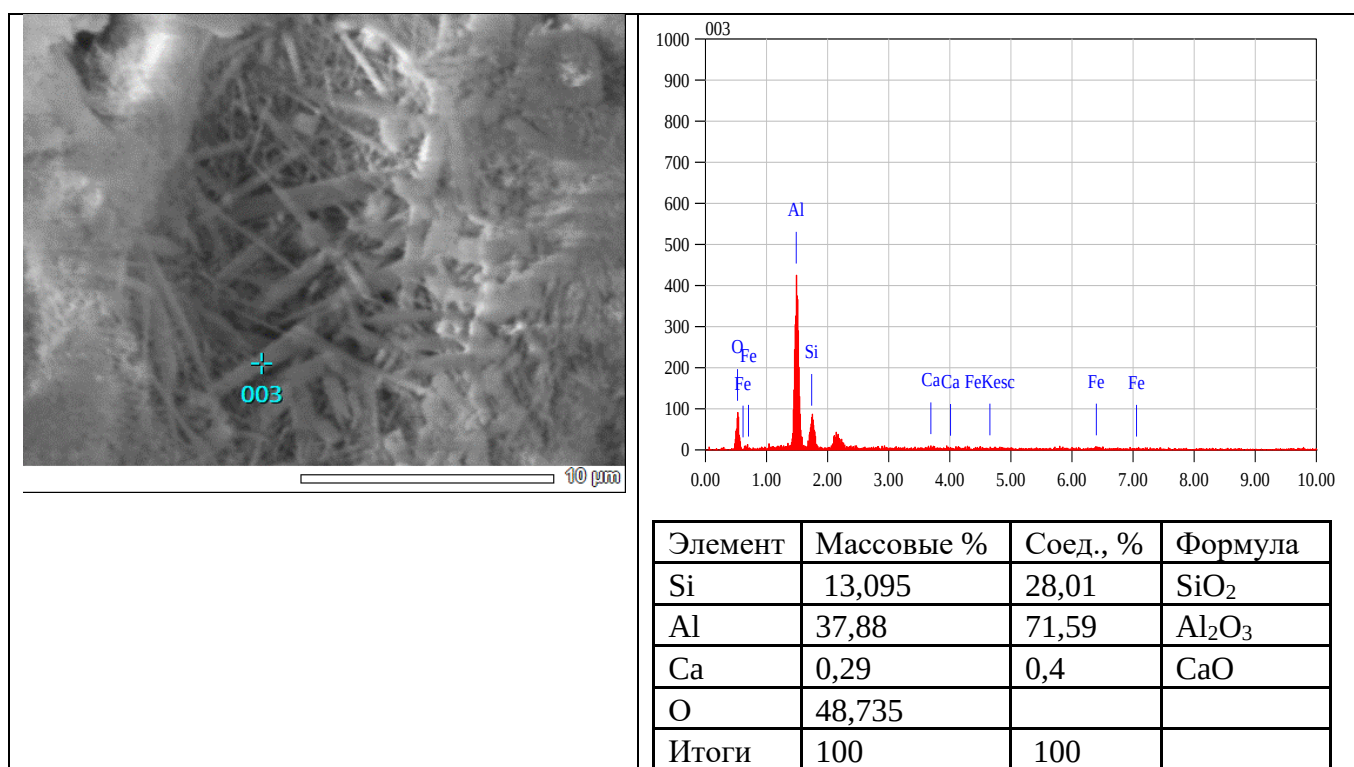


Рисунок 4.27 – Микрофотография керамики, обожженной при 1300 °C из массы с маршаллитом (M2)

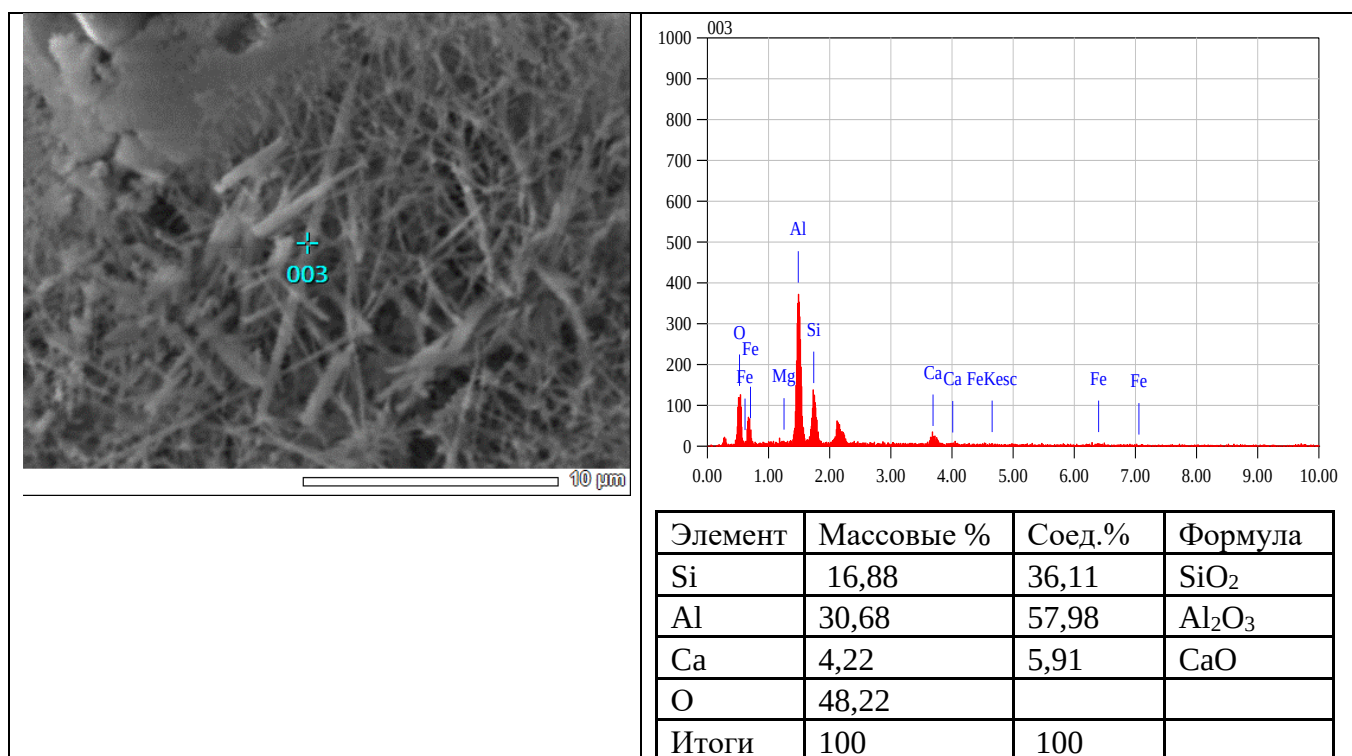


Рисунок 4.28 – Микрофотография керамики, обожженной при 1300 °С из массы с волластонитом (М3)

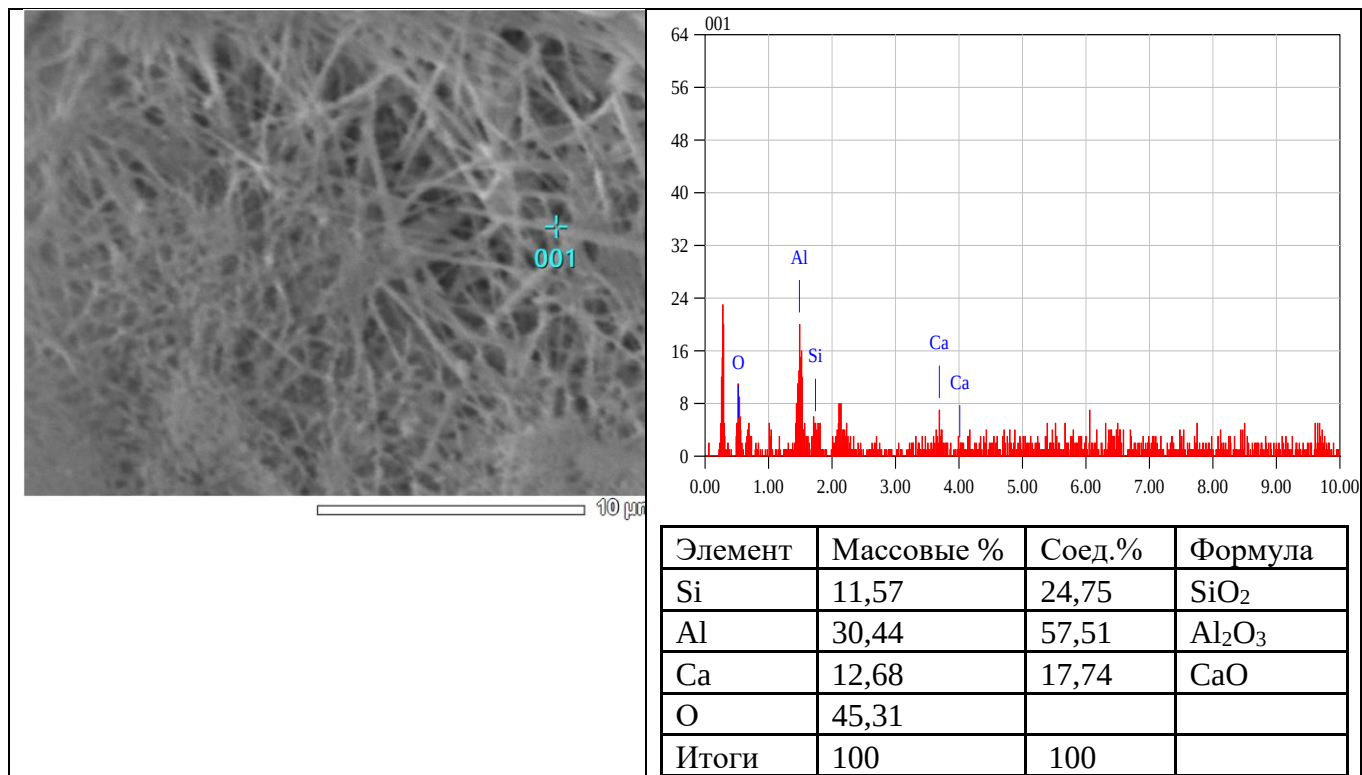


Рисунок 4.29 – Микрофотография керамики, обожженной при 1270 °С из массы с маршаллитом и волластонитом (М4)

Анализ микроструктуры образцов масс М1, М2, М3 и М4 показал, что наиболее оптимальным соотношением стекло- и кристаллофаз и соответственно наилучшими физико-механическими свойствами обладают образцы масс М4.

4.7 Структура и свойства электротехнического фарфора разработанных составов

Фазовые изменения, определяющие микроструктуру черепка, влияют на такие важнейшие свойства фарфора, как электрическая и механическая прочность, плотность, термостойкость и др.

Определены и проанализированы основные физико-механические и электрические свойства опытных фарфоровых образцов.

Электрическая прочность разработанной исходной массы М1 соответствует требованиям, предъявляемым к керамическим электротехническим материалам группы 100, подгруппы 110 (таблица 4.14). Результаты исследований фарфоровых масс показали, что электрическая прочность массы М1 является самой низкой. Наибольшей электрической прочностью обладает масса М4. Высокие показатели электрических свойств массы М4 можно объяснить комплексным воздействием маршаллита и добавок волластонита. Замена кварцевого песка в массе на маршаллит способствует снижению появления расплава за счет тонкодисперсного кварца маршаллита, который образует эвтектики с ортоклазом и альбитом. Ионы Ca^{2+} , вводимые в фарфоровые массы волластонитом, активируют кристаллизацию игольчатого муллита из образующегося эвтектического расплава и замещают ионы Na^+ и K^+ в расплаве. В результате повышается электрическая прочность. Увеличение количества и длины кристаллов муллита за счет действия волластонита положительно влияет и на механическую прочность фарфора. Прочность при изгибе фарфора из масс с маршаллитом и волластонитом является самой высокой и составляет 81,7 МПа.

Таблица 4.14 – Технические характеристики керамических образцов
исследованных фарфоровых масс

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

Термическую стойкость образцов исследуемых фарфоровых масс определяли путем осуществления последовательных циклов – нагрева в электропечи с выдержкой 30 мин при заданной температуре и резкого охлаждения их в воде в течение 15 мин.

Результаты определения термостойкости образцов масс M1, M2, M3 и M4 показали полное соответствие их значений требованиям ГОСТа. Наиболее высокими показателями термостойкости обладают образцы масс M2 и M4 (таблица 4.14).

4.8 Особенности формирования фаз, структуры и свойств при обжиге масс электротехнического фарфора с использованием маршаллита и добавок волластонита

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 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обусловлен тем, что

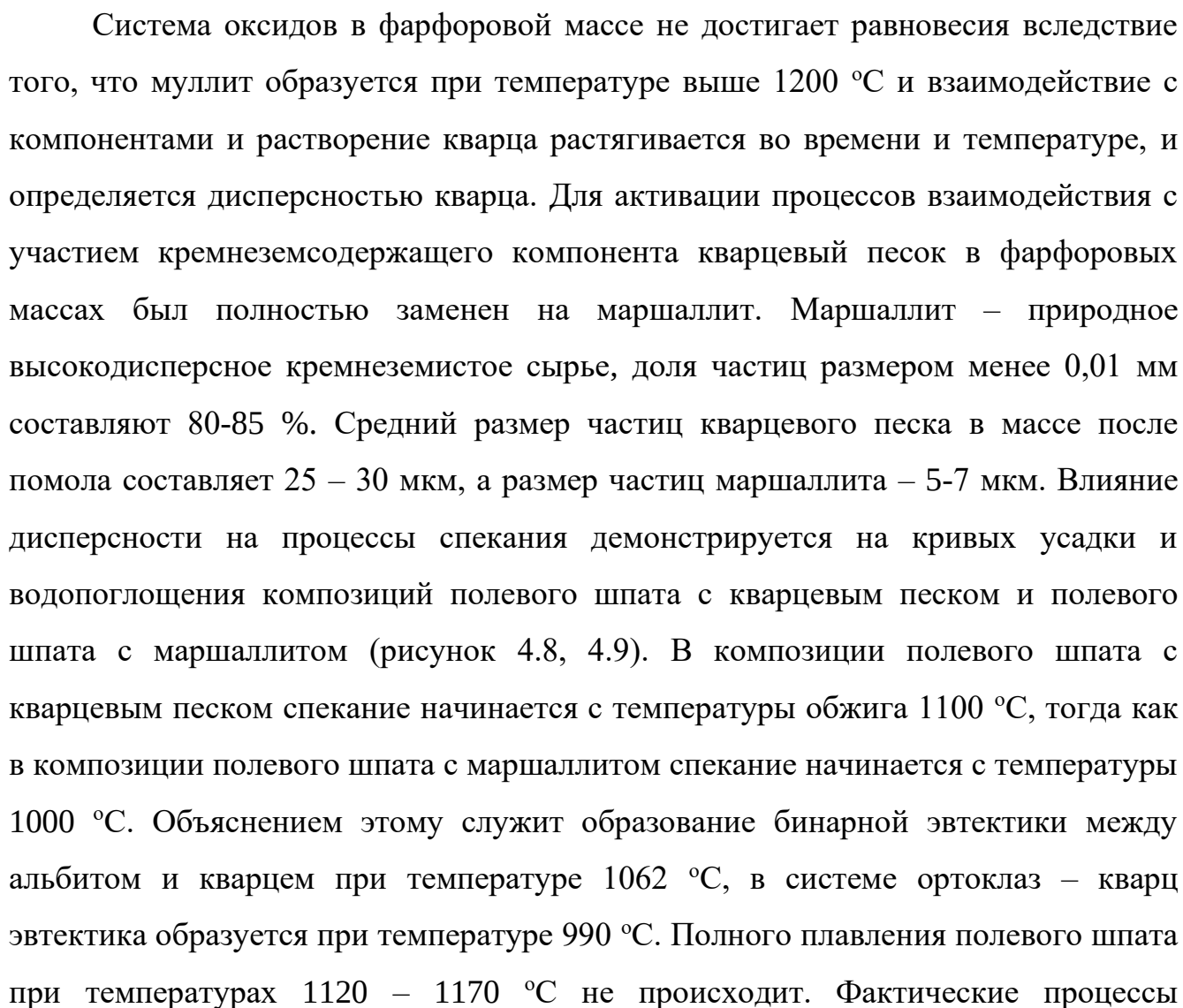
содержание примесей других оксидов кроме SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и Na_2O (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO) не превышает 0,5 % и в сумме составляет 1,38 %.

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 4.7). Фактическое количество расплава при обжиге исследуемых масс не соответствует количеству расплава, рассчитанному по равновесным кривым плавкости. Тройных эвтектик в системах при температурах 985 – 1050 °C не образуется. Это связано с тем, что до температуры 1200 °C муллит не синтезируется (рисунок 1.2). 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 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 767 °C – 6,55 %, количество эвтектического расплава в равновесном состоянии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 793 °C – 4,07 %. Суммарное количество расплава в равновесном состоянии при температуре 793 °C составляет 10,62 % (таблица 4.15).

На кривых усадки интенсивное спекание фиксируется с температуры 1070 °C, усадка при данной температуре с 5 – 6 % повышается до максимальных значений (14 – 16 %) при температурах обжига 1250 – 1300 °C (рисунок 4.1).

Таблица 4.15 – Составы низкотемпературных эвтектик в бинарных системах и равновесное количество расплава при температурах 767 – 793 °C

Система	Состав, мас. %				Температура, °C	Количество расплава, %	
	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2		эвтект.	сумма
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	26,4	-	-	73,6	767	6,55	6,55
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	26,1	-	-	73,9	793	4,07	10,62
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$			5,5	94,5	1585		



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. Расчетный фазовый состав исследуемых масс приведен в таблице 4.16. Для сравнительной оценки на рис. 4.34 приведена рентгенограмма синтетического муллита, где наблюдается незначительное дифракционное рассеяние, что свидетельствует о низком содержании стеклофазы в ней. Количество муллита в кристаллической фазе достигает 92,7 %, оставшаяся часть кристаллофазы (7,3 %) представлена кварцем.

Таблица 4.16 – Расчетный фазовый состав опытных фарфоровых масс

Масса	Температура обжига, °С	Содержание муллита, масс. %	Содержание остаточного кварца, масс. %	Содержание стеклофазы, масс. %
М1 (масса без добавок)	1200	22	37,72	40,29
	1250	19,79	34,32	45,90
	1300	18,03	33,33	48,65
М2 (масса с маршаллитом)	1200	23,21	37,53	39,26
	1250	21,06	34,2	44,74
	1300	19,32	31,12	49,56
М3 (масса с волластонитом)	1200	19,98	37,40	42,63
	1250	17,9	34,18	47,93
	1300	16,23	31,19	52,59
М4 (масса с маршаллитом и волластонитом)	1200	21,14	37,08	41,79
	1250	19,1	33,89	47,01
	1300	17,46	30,97	51,58

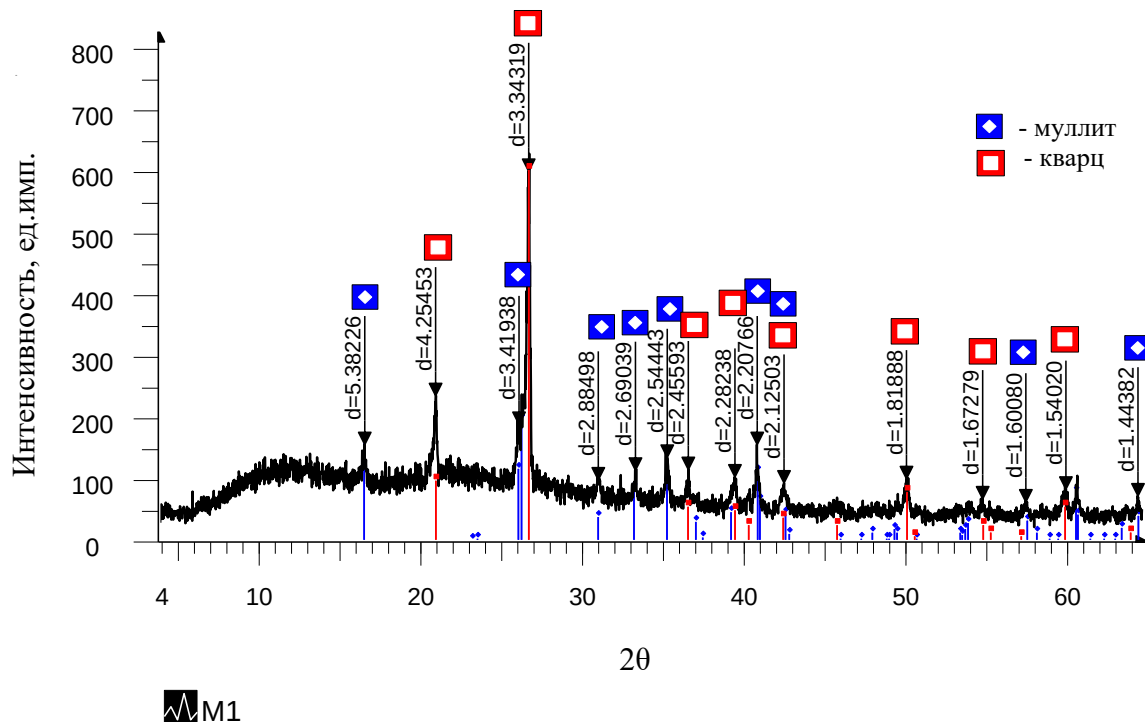


Рисунок 4.30 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1320 °C из массы без добавок (M1)

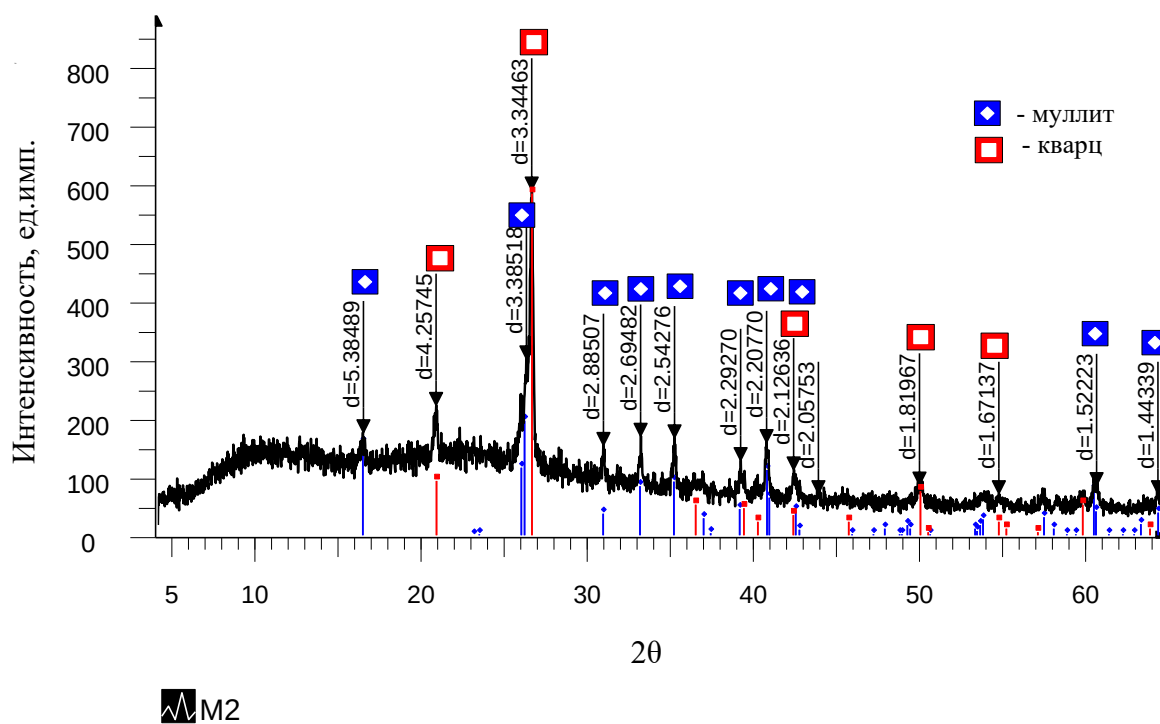


Рисунок 4.31 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1290 °C из массы с маршаллитом (M2)

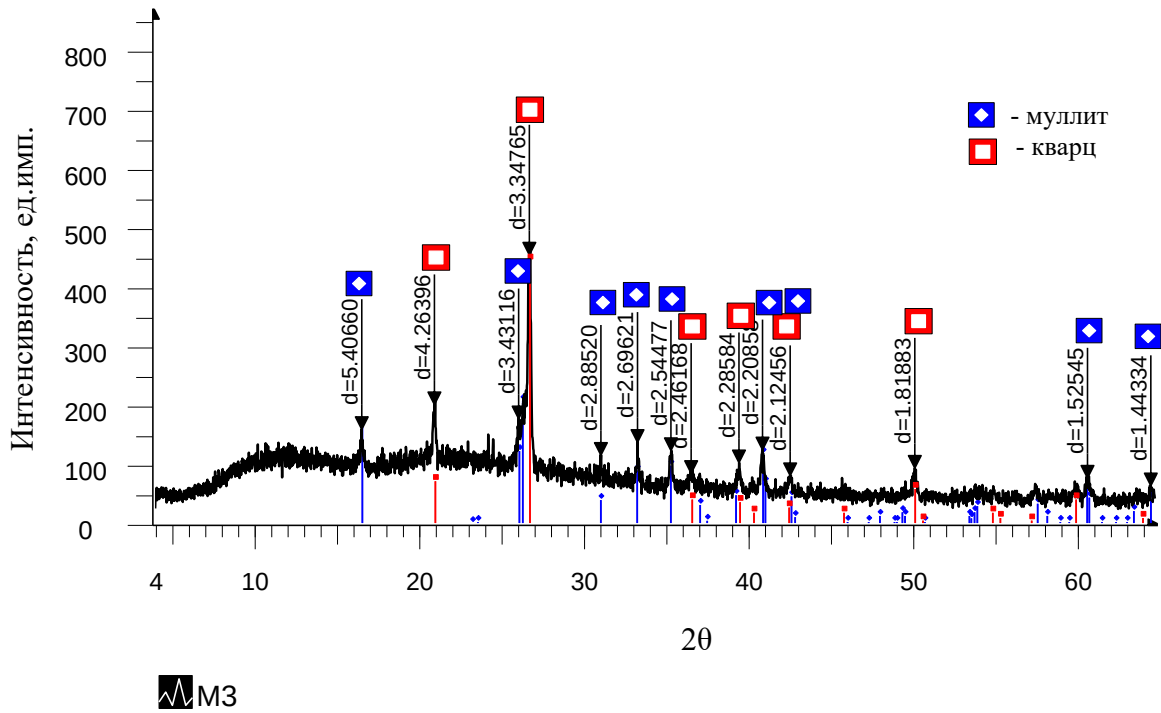


Рисунок 4.32 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1300 °С из массы с волластонитом (М3)

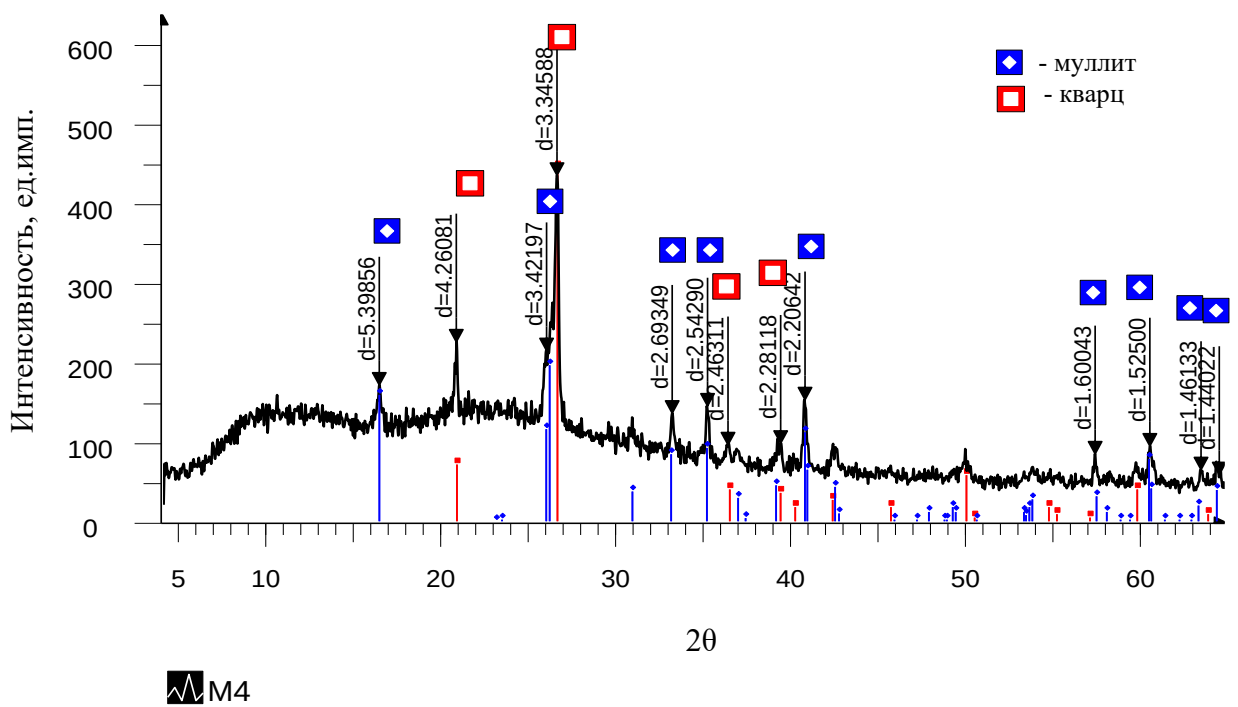


Рисунок 4.33 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1270°С из массы с маршаллитом и волластонитом (М4)

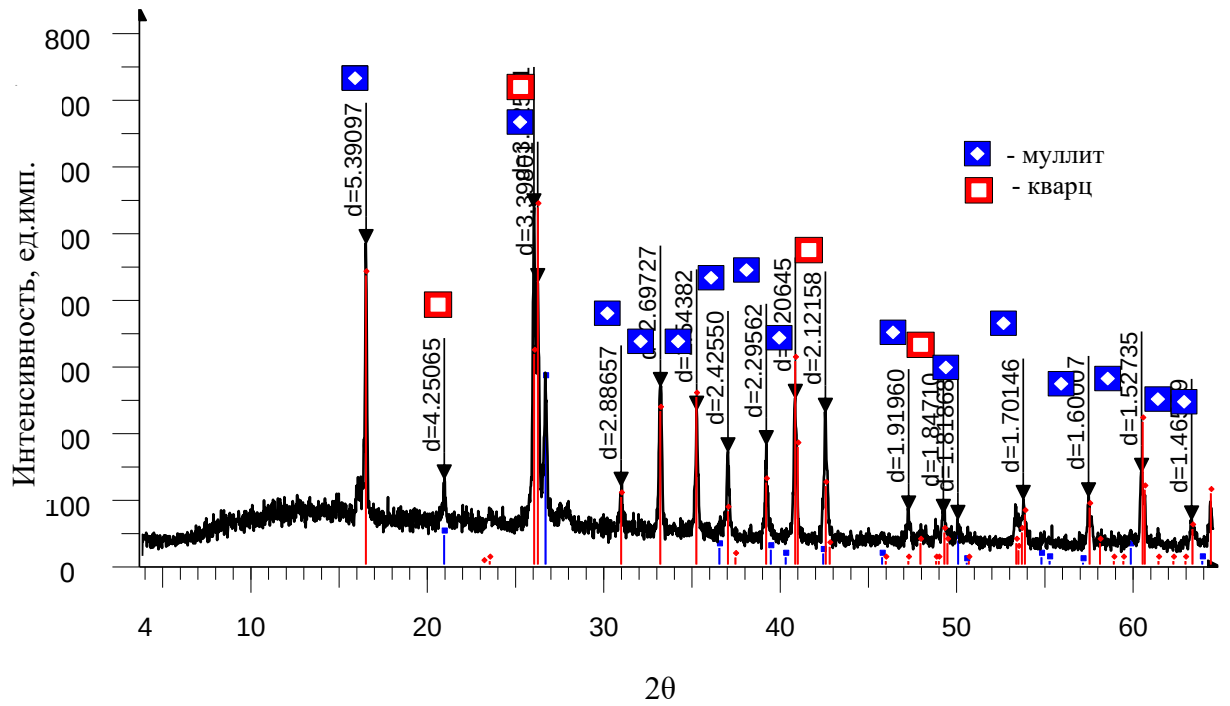


Рисунок 4.34 – Рентгенограмма синтетического муллита

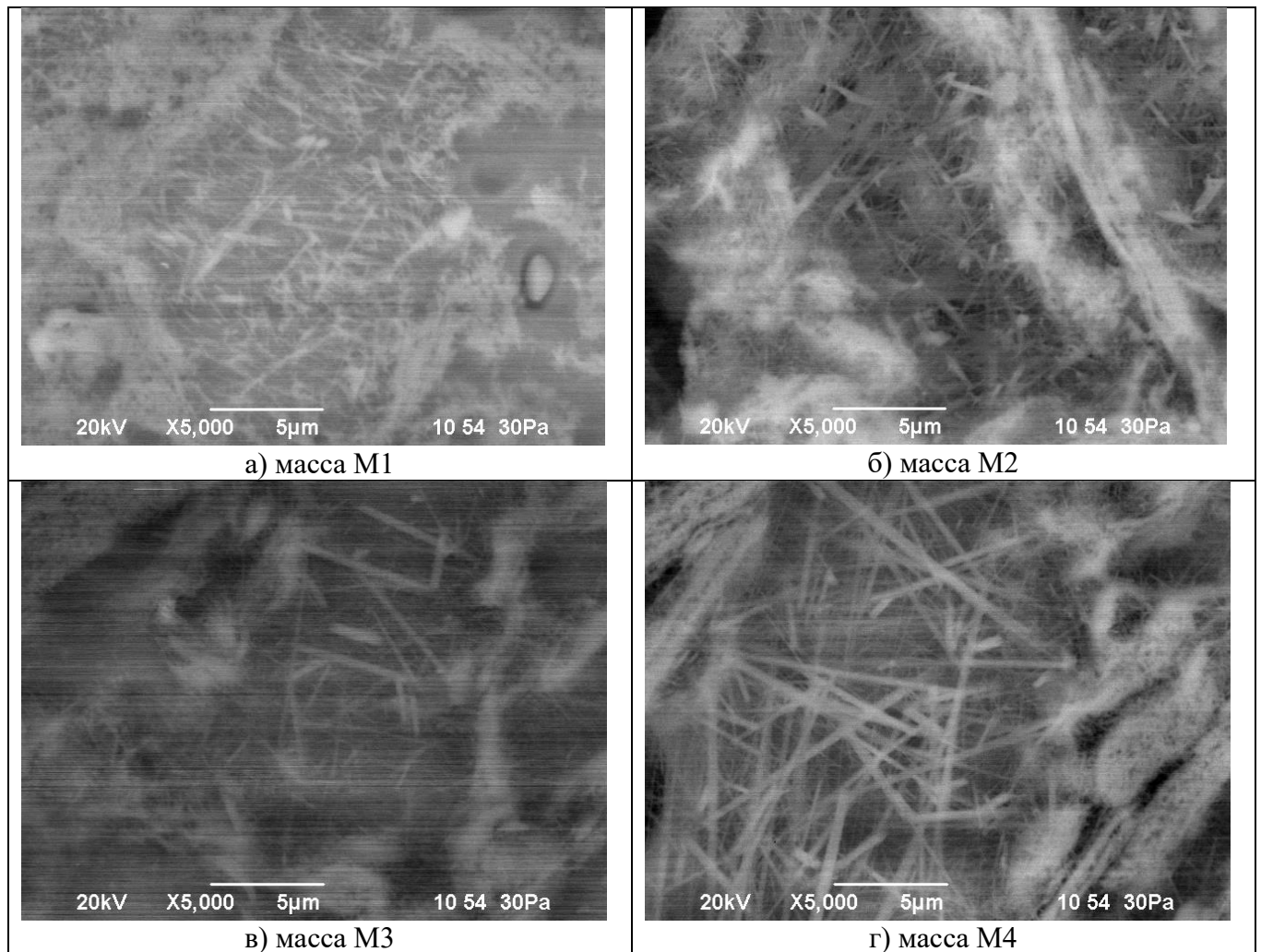


Рисунок 4.35 – Микрофотографии керамических образцов, обожженных при оптимальных температурах

Анализ микроструктуры образцов керамики (рисунок 4.35), 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 4.29). Это обеспечивает повышение на 22 % термической стойкости, на 29 % физико-механической и электрической прочности фарфора.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Электротехнический фарфор, полученный на основе каолина, тугоплавких беложгущихся глин, полевых шпатов, кварцевого песка месторождений республики Казахстан, отвечает требованиям ГОСТ 20419–83 (водопоглощение 0,0%; плотность 2,39 г/см³, прочность при изгибе 63,3 МПа, электрическая прочность 26,5 кВ/мм). Для улучшения свойств фарфора исходного состава (масса М1) разработаны составы с полной заменой кварцевого песка на маршаллит (масса М2), с добавкой волластонита (масса М3), с совместным использованием маршаллита и волластонита (масса М4).

2. Для разработанных составов масс фарфора количество первичного расплава в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ составляет 45 %, в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – 61 %. По равновесным кривым плавкости вышеуказанных систем при температуре обжига 1270 – 1350 °С образуется 79 – 81 % расплава. Фактическое количество расплава при обжиге фарфоровых масс не соответствует количеству расплава, рассчитанному по равновесным кривым плавкости. Тройных эвтектик в системе не образуется. Это связано с тем, что синтез муллита происходит при температурах термодинамически стабильного состояния выше 1200 °С. Несоответствие равновесных кривых плавкости фактическому спеканию масс является движущей силой процесса спекания исследованных фарфоровых масс.

3. Замена кварцевого песка в фарфоровой массе на высокодисперсный маршаллит снижает температуру спекания фарфора на 50 °С до 1290 ± 10 °С за счет образования эвтектических расплавов в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (767 °С), $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (793 °С) и эвтектических расплавов систем кварц-ортоклаз (990 °С) и кварц-альбит (1062 °С). Температура взаимодействия маршаллита с полевым шпатом в разработанных массах приближается к равновесной и соответствует температурам 1000–1050 °С в зависимости от состава полевого шпата.

4. Введение в фарфоровую массу волластонита ($2 \pm 0,2$ %) способствует образованию кристаллизацией из расплава игольчатого муллита за счет снижения вязкости расплава, при этом повышается прочность при изгибе образцов фарфора

на 20 % до 75,9 МПа. Увеличение количества волластонита в массе более 2 % снижает механическую прочность и плотность керамики, что связано с дальнейшим снижением вязкости расплава, ухудшающим его сопротивляемость давлению, возникающему в закрытых порах материала при повышении температуры.

5. Полная замена кварцевого песка в составе масс на высокодисперсный маршаллит и введение волластонита (2 %) снижает температуру спекания керамики на 70–80 °С до 1270 ± 10 °С по сравнению 1340 ± 10 °С для исходной массы (М1), при этом повышается термическая прочность на 22 % (202 К), прочность при изгибе на 29,1 % (81,7 МПа) и электрическая прочность на 29,0 % (34,2 кВ/мм). Образование эвтектического расплава при температурах, приближающихся к равновесным, и увеличение интервала спекшегося состояния за счет тонкодисперсного кварца маршаллита, а также снижение вязкости расплава ионами Ca^{2+} волластонита создают благоприятные условия для кристаллизации игольчатого муллита из расплава в более широком температурном интервале. Количество и длина игольчатых кристаллов муллита увеличивается с 2 – 3 мкм до 7 – 10 мкм.

6. Микроструктура фарфора из разработанных составов масс представлена кристаллами муллита, остаточного кварца и стеклофазой. Муллит в кристаллической фазе керамики с маршаллитом и волластонитом имеет ярко выраженный игольчатый габитус, длина его достигает 7–10 мкм, имеются участки с густо переплетенными и сросшимися иглами муллита, образующих сетчатую структуру, что обеспечивает высокую механическую и электрическую прочность материала.

5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

Производство электротехнического фарфора отличается сложной технологией и высокими требованиями к качеству сырья. Оно включает подбор и подготовку исходных сырьевых материалов, их смешение, помол, формование из порошков или масс изделий необходимой формы, сушку и обжиг.

5.1 Технология подготовки массы для формования фарфоровых изделий

Одной из основных стадий традиционной технологии является приготовление керамической массы, представляющей собой однородную тонкодисперсную смесь нескольких сырьевых компонентов. Согласно известным работам [27], такая смесь может быть получена различными способами:

- смешением тонкодисперсных сырьевых компонентов;
- одновременным тонким измельчением и смешением исходных компонентов в мельницах периодического действия;
- одновременным тонким измельчением и смешением исходных компонентов в мельницах непрерывного действия и
- химическими методами.

Как правило, исходные природные сырьевые материалы поступают на переработку в виде кусков разных размеров с различной физической характеристикой. Они подвергаются механической обработке до получения продукта необходимого гранулометрического состава. Дробление и помол постадийно осуществляют в машинах грубого и среднего дробления и тонкого помола.

Рациональный выбор оборудования и способа измельчения зависит от размера и свойств измельчаемого сырья и требуемого гранулометрического состава готового продукта. Режим измельчения определяется совокупными данными о структуре, прочности и деформации твердых тел.

Помол сырьевых материалов проводится до полного прохождения суспензии через сито № 0063.

В ходе выполнения работы нами учтено, что к массе высоковольтного электротехнического фарфора предъявляются повышенные требования в отношении однородности.

Для разработки технологии отечественного производства высоковольтного электротехнического фарфора был проведен комплекс лабораторно-экспериментальных исследований с использованием сырьевых материалов рассмотренных выше месторождений каолинов, глин, полевых шпатов, кварцевых песков, волластонитов и маршаллитов.

Технологические пробы каолинов и глин были доставлены в виде плотных и различных по размерам кусков. После предварительного дробления глинистых сырьевых материалов в лабораторных щековых дробилках было проведено их обогащение, так как в необогащенном виде они не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сырью для производства электрофарфора.

Обогащение осуществлялось по мокрому безэлектролитному методу. Этот метод обеспечивает высокое извлечение концентрата и улучшение физико-механических показателей.

Обогащенные глинистые материалы до помола в шаровых мельницах распускали в воде.

Для облегчения процесса дробления полевые шпаты прокаливались в печах при температуре 800 – 900 °С. После прокаливания они подвергались дроблению, измельчению, магнитной обработке и просеивались через сито № 1.

Кварцевые пески и маршаллиты также после прохождения магнитного очищения просеивались через сито № 1.

Тонкое измельчение сырьевых материалов осуществляли в лабораторных шаровых мельницах. В качестве мелющих тел использовали уралитовые шары. Соотношение материала, измельчаемых тел и воды составляло 1 – 1,5 – 1, заполнение мельницы по объему 85 – 90 %, способ помола – совместный.

Порядок загрузки мельницы был следующим: сначала ее заполняли мелющими телами по массе, затем заливали воду, добавляли кварцевые пески, маршаллиты, полевые шпаты и глинистые материалы. Продолжительность помола составляла 6 часов.

Измельченную в шаровых мельницах керамическую массу – шликер подвергали ситовому обогащению, остаток на сите № 0056 составлял 0,5 – 1 %. Магнитное обогащение осуществлялось с помощью постоянных магнитов.

Согласно поставленной цели использования в исследованиях метода пластического формования, суспензия с влажностью 50 – 60 %, которая была получена мокрым помолем в шаровых мельницах, обезвоживалась до получения массы с влажностью 20 – 23 %. Обезвоживание керамических масс осуществлялось на гипсовых плитах.

После обезвоживания фарфоровой массы до необходимой для пластического формования влажности ее тщательно проминали и на некоторое время помещали в эксикаторы для вылеживания.

5.2 Формование образцов из пресс-порошков и пластичных масс

Разнообразие способов формования изделий из электротехнического фарфора обеспечивает возможность выбора наиболее рациональной схемы производства. Выбор способа формования определяется следующими факторами: конфигурацией и размерами изделий, составом и свойствами материала, масштабом и экономичностью производства [27, 121-125].

К основным методам оформления электрокерамических изделий относятся пластическое формование, метод полусухого прессования и шликерное литье.

Нами проанализированы все известные преимущества перечисленных методов в плане выбора их в разрабатываемой технологии.

В работе использован метод пластического формования. Из разработанных керамических масс после вылеживания формовались опытные образцы для определения физико-механических показателей. Формование осуществлялось в

гипсовых и металлических формах. Влажность формуемых керамических масс составляла 20 – 22 %.

В зависимости от определяемых физико-механических параметров были отформованы образцы в виде балочек, дисков, плиточек и других форм, соответствующие требованиям ГОСТов.

5.3 Сушка и глазурирование изделий

Сушка изделий – один из ответственных приемов в технологической цепи. Все отформованные изделия обязательно должны пройти процедуру сушки, представляющей собой удаление воды из влажного керамического полуфабриката или сырьевых материалов путем воздействия температуры. Рассматриваемая сушка изделий характеризуется следующими важными факторами: скоростью и продолжительностью, изменением температуры и влагосодержания полуфабриката, усадкой и усадочными напряжениями.

При экспериментах по подбору режима сушки отформованных образцов выявлены случаи появления дефектов нарушения целостности изделий, связанных неравномерной усадкой изделий. Чаще всего это было связано с тем, что при неравномерной отдаче влаги с поверхности и из внутренних частей изделия происходит неодинаковая усадка, и в массе возникают напряжения, которые приводят к искривлению и трещинообразованию.

Как следует из аналитического обзора и результата опытов равномерные влагоотдача и усадка во всем объеме массы достигаются лишь при условии, если по порам поступает столько влаги, сколько испарилось ее с поверхности. В частности, скорость сушки электротехнического фарфора также зависит от скорости перемещения влаги по этим каналам.

С увеличением размеров изделий и в особенности толщины отдельных их частей приходится увеличивать продолжительность сушки.

В конечном счете, хорошо высушенные изделия выдерживают ускоренный подъем температуры в начальный период обжига, благодаря чему повышается производительность печей и снижается расход топлива на обжиг.

Процесс сушки опытных образцов в работе осуществляли следующим образом. Отформованные образцы вначале подвяливали на воздухе до влажности 17 – 19 %. Затем они подвергались сушке в лабораторных сушильных шкафах до остаточной влажности 1 – 2 %.

Процесс сушки разделялся на три периода: подогрева, постоянной и падающей скорости.

В технологии электротехнического фарфора изделия подвергаются однократному обжигу, поэтому опытные образцы покрывали слоем глазури непосредственно после сушки.

Глазурь представляет собой стекловидный покров толщиной 0,1 – 0,3 мм, прочно сцепленный с керамическим материалом. Она повышает механические свойства материала, изолирует от химического воздействия жидкостей и газов окружающей среды, улучшает внешний вид и электроизоляционные свойства, обеспечивает самоочистку электротехнического фарфора в процессе эксплуатации.

Одной из основных характеристик глазурной суспензии является ее дисперсность, она оказывает значительное влияние на качество глазурного покрытия. Глазурный шликер, использованный нами в работе, характеризовался остатком 0,05- 0,07 % на сите № 0063, что обеспечило ровную разливаемость его по поверхности материала.

Плотность шликера для глазурования, определенная с помощью ареометра, составляла 1,40 – 1,42 г/см³.

Температура глазуруемых изделий не превышала 25 °С, температура глазури – 15 – 20 °С.

Перед нанесением глазурная суспензия пропусклась через лотки с магнитами, а поверхность образцов подвергалась тщательной очистке с помощью мягкой кисти.

Процесс глазурования образцов осуществляли способом окунания. Длительность пребывания керамических образцов в глазурной суспензии составляла 2 – 5 секунд.

5.4 Обжиг изделий

Обжиг электротехнического фарфора – наиболее ответственная технологическая операция и завершающая стадия, формирующая структуру изделий и определяющая его физико-технические свойства. В числе существенных физико-химических превращений при этом – дегидратация глинистых минералов, декарбонизация, плавление легкоплавких компонентов с разрушением кристаллической решетки и образованием жидкой фазы, растворение в жидкой фазе тугоплавких компонентов, кристаллизация из расплава новых фаз и модификационные превращения.

Принимаемый режим обжига должен учитывать минеральный и химический состав исходных материалов массы и глазури, а также особенности печных установок и применяемого топлива. Он должен обеспечить обязательное завершение газовыделения из черепка до полного оплавления подобранной глазури. Обычно начало оплавления глазурей приходится на 1160 – 1170 °С и завершается при 1200 °С. Следовательно, восстановление соединений оксида железа и другие газовыделения в черепке должны происходить до 1160 °С.

После сушки образцы разработанных составов обжигались в высокотемпературных лабораторных печах. Температура обжига в зависимости от состава масс составляла 1270 – 1350 °С.

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. При 900 – 1150 °С начинаются изменения кристаллической решетки

полевого шпата, образуется небольшое количество эвтектического расплава. С температуры 1150 °С начинается плавление полевого шпата и последующее взаимодействие полевошпатового расплава с твердыми частицами, вызывающее уплотнение массы и уменьшение пористости в результате стягивания зерен кварца и изменений каолинита.

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.

5.5 Свойства образцов фарфора из масс разработанных составов

Физико-механические показатели полученных опытных образцов, определялись в строгом соответствии с требованиями стандартов. Плотность, прочность на изгиб, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость образцов определялись по ГОСТ 24409 – 80, водопоглощение – по ГОСТ 26093-84, белизна – по ГОСТ 24768 – 2000. Результаты испытаний приведены в таблице 5.1.

Результаты испытаний опытных образцов из разработанных составов масс свидетельствуют о реальной возможности организации производства высоковольтного электротехнического фарфора на основе минерального сырья Республики Казахстан.

На рисунке 5.1 представлена технологическая схема производства высоковольтного электротехнического фарфора.

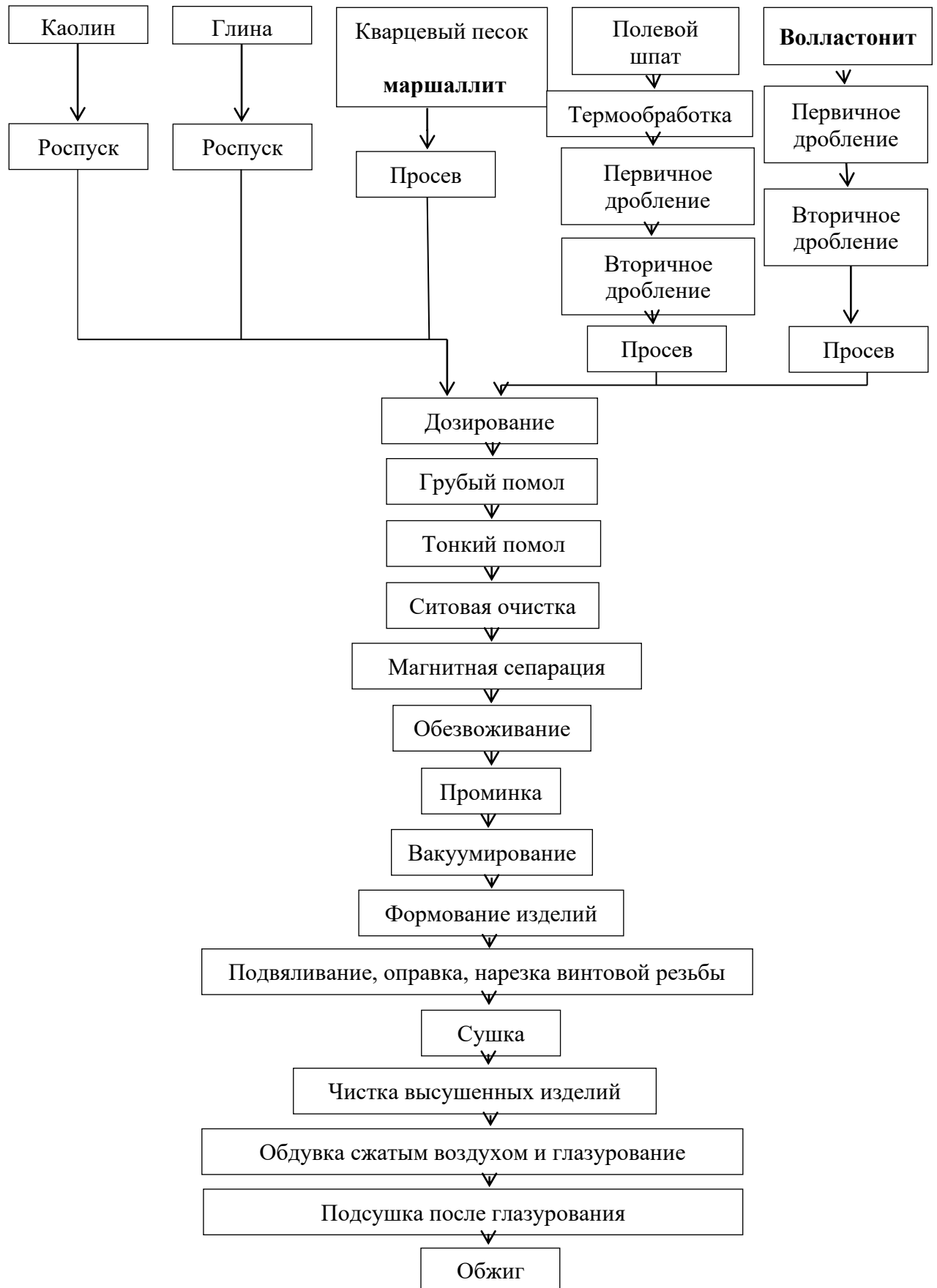


Рисунок 5.1 – Технологическая схема производства электротехнического фарфора

Таблица 5.1 – Технические характеристики керамических образцов
исследованных фарфоровых масс

Характеристики	Электро фарфор завода «Пролета рий»	Требова ния 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

Образцы фарфора исходного состава (масса М1) соответствуют требованиям ГОСТ 20419–83 – Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования. Основные свойства фарфора данного состава (электрическая прочность, прочность при изгибе, термическая стойкость и др.) идентичны с аналогичными показателями фарфоровых изделий известных составов (электротехнический фарфор завода «Пролетарий»). Образцы фарфоровых масс с использованием маршаллита (М2) отличаются высокой термической стойкостью и широким интервалом спекшегося состояния. Керамика с добавкой волластонита (масса М3) имеет высокие показатели электрической прочности и прочности при изгибе. Наилучшими техническими свойствами обладает фарфор с использованием маршаллита и волластонита (масса М4), при этом температура спекания снижается на 70 – 80 °С до 1270±10 и расширяется интервал спекшегося состояния до 70 – 80 °С.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Технология изготовления изделий из фарфора при замене кварца на маршаллит не отличается от традиционного. При этом температура обжига снижается до 1290 ± 10 °С.

2. Основные свойства фарфора с маршаллитом и добавками 2 мас. % волластонита характеризуются более высокими значениями технических характеристик. Прочность при изгибе увеличивается на 29 % до 81,7 МПа, электрическая прочность на ... до 34,2 кВ/мм. При этом снижается температура спекания с 1340 ± 10 °С до 1270 ± 10 °С и расширяется интервал спекшегося состояния с 20 °С до 80 °С.

3. Впервые в Республике Казахстан на основе собственного минерального сырья разработана технология производства электротехнического фарфора и получены высококачественные опытные образцы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объектом исследования данной работы является электротехнический фарфор с использованием маршаллита и волластонита.

Научными результатами работы является следующее. Установлено, что процесс спекания фарфора разработанных составов не соответствует равновесному состоянию. Тройных эвтектик в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (1062 °C) и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (985 °C) не образуется. Связано это с тем, что муллит синтезируется при температурах термодинамически стабильного состояния выше 1200 °C. Образование расплава происходит за счет образования бинарных эвтектик в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (767 °C) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (793 °C) с постепенным образованием расплавов эвтектик кварц–ортотлаз при температуре 990 °C и кварц–альбит при температуре 1050 °C. Полного плавления полевого шпата при температурах 1120 – 1170 °C не происходит. Фактические процессы образования расплава не достигают равновесного состояния, при этом идет растворение шпинели и первичного муллита с последующей кристаллизацией игольчатого муллита.

Практическими результатами является следующее. Электротехнический фарфор, полученный на основе каолина, тугоплавких беложгущихся глин, полевых шпатов, кварцевого песка месторождений республики Казахстан (исходная масса М1), отвечает требованиям ГОСТ 20419–83: водопоглощение 0,0%; плотность 2,39 г/см³; термическая стойкость 165 К; прочность при изгибе 63,3 МПа; электрическая прочность 26,5 кВ/мм. В исходной массе кварцевый песок был заменен на маршаллит (масса М2), свойства керамики: водопоглощение 0,0%; плотность 2,48 г/см³; термическая стойкость 191 К; прочность при изгибе 72,8 МПа; электрическая прочность 28,2 кВ/мм. Фарфоровые образцы из массы с добавкой 2 % волластонита (масса М3) отличаются высокой прочностью при изгибе – 75,9 МПа, при этом: водопоглощение 0,0%; плотность 2,45 г/см³; термическая стойкость 173 К; электрическая прочность 31,8 кВ/мм. Наилучшими физико-механическими и

электротехническими характеристиками обладают образцы фарфора из масс с совместным использованием маршаллита и волластонита (масса М4), у которых 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

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в следующем. Активность тонкодисперсного кварца маршаллита в процессе образования расплава и снижение его вязкости добавкой волластонита способствуют увеличению количества образующегося расплава в процессе спекания керамики, что служит основой исследований по повышению свойств электротехнического фарфора за счет дополнительного введения глинозема, это позволит увеличить содержание муллита в фарфоре.

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 каолинистый, 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-монтмориillonит-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 монтмориillonита 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
2. Зальманг, Э. Физико-химические основы керамики / Э. Зальманг. – М.: Изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 395 с.
3. Будников, П. П. Технология керамики и огнеупоров. – М.: Госстройиздат. 1962. – 708 с.
4. Выдрик, Г.А. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики / Г.А. Выдрик, Н.С. Костюков. – М.: Энергия, 1971. – 328с.
5. Французова, И.Г. Общая технология производства фарфоровых и фаянсовых изделий бытового назначения / И.Г. Французова. – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Высшая школа, 1991. – 192с.
6. Melville, C. Clay a versatile resource/ Car Melville // Chem. N. Z. - 1992/ – 56, –№5. – С. 79–81
7. Вакалова, Т.В. Глины. Особенности структуры и методы исследования. / Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, В.М. Погребенков – Томск., 2005. – 248с.
8. Вакалова, Т.В. Перспективное глинистое сырье для тонкой и строительной керамики / Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, А.А. Решетников // Стекло и керамика. – 1999. – №8. – С. 12–15.
9. Левицкая, Ю.Ф. Месторождения глинистого сырья России / Ю. Ф. Левицкая, Ю. А. Омельченко, А.Э. Энглунд // Стекло и керамика. – 2002. – № 2. – С. 26–30
10. Романенко, Е. Н. Особенности глин Андреевского месторождения / Е. Н. Романенко // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С. 26–27

11. Уоррел, У. Глины и керамическое сырье. / У. Уоррел. Перевод с англ. П.П. Смолина; под редакцией д.г-м.н. В.П. Петрова. – М.: «Мир», 1978. – 237с.
12. Азаров, Г.М. Использование нетрадиционного глинистого сырья в керамическом производстве Байкальского региона / Г.М. Азаров, Е.В. Майорова, М.А. Оборина // Научно-практическая конференция «Проблемы природопользования в Байкальском регионе», Иркутск. – 1997. – С.87–89.
13. Семенов, В.С. Перспективы улучшения качества каолина для фарфорофаянсовой промышленности / В.С. Семенов // Стекло и керамика. –1982, –№5. С.20–21
14. Попова, И.А. Технологические свойства каолинов мокрого обогащения и их структурно-механические характеристики / И.А. Попова // Стекло и керамика. – 1973. – №8. – С. 26–28
15. Сергиевич, О. А. Особенности химико-минералогического состава и свойства каолинов белорусских месторождений / О. А. Сергиевич, Е. М. Дятлова, Г. Н. Малиновский, С. Е. Баранцева, Р. Ю. Попов // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 25–31
16. Платова, Р.А. Биохимический способ удаления железа из каолина месторождения Журавлиный Лог / Р. А. Платова, Г. Н. Масленникова, Ю. Т. Платов // Стекло и керамика. – 2013. – № 2. – С. 15–22
17. Масленникова, Г. Н. Использование каолинов различных месторождений в производстве тонкой керамики / Г. Н. Масленникова, Н. Ф. Солодкий, М. Н. Солодкая, А. С. Шамриков // Стекло и керамика. – 2004. – № 8. – С. 14–24
18. Эминов, А. М. Первичные ангренские каолины в производстве керамики / А. М. Эминов, А. К. Абдурахманов, С. С. Фомин, В. С. Герасимова, З. Р. Кадилова, И. Ф. Байжанов // Стекло и керамика. – 2003. – № 2. – С. 30–31
19. Солодкий, Н. Ф. Щелочные каолины Урала / Н. Ф. Солодкий, М. Н. Солодкая, А. С. Шамриков // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 28–29

20. Дубинина, Е.С. Исследование каолинов с целью расширения минерально-сырьевой базы фарфоровой промышленности Казахстана / Е.С. Дубинина // Наука и образование Южного Казахстана. – 2008. – №4 (69). – С.101–104.

21. Корицкий, Ю.В. Справочник по электротехническим материалам, в трех томах. Изд. 3-е перераб., том 2 / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. –М.: Энергоатомиздат. –1987. –С. 211–256

22. Есимов, Б.О. Местные минерально-сырьевые ресурсы производства кислотоупорной керамики / Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева, С.К. Алдабергганов // Сборник трудов II-го научно-практического семинара с участием иностранных специалистов, посвященного 50-летию кафедры «Технология строительных материалов, изделий и конструкций» ТАСИ. –Ташкент, 2013. – Т.2. – С.154–156.

23. Есимов, Б.О. Главнейшие природные минералы (физические свойства, генезис, практическое значение): учебное пособие / Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева, Е.С. Дубинина. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауезова, 2004. – 78с.

24. Гальперин, М.К. Перспективы развития сырьевой базы керамической промышленности / М.К. Гальперин, Ю.С. Слепнев, Л.В. Ерохина. –М.: Стройиздат, 1973. – 205 с.

25. Дубинина, Е.С. Целесообразность и возможности использования минерально-сырьевой базы республики для получения хозяйственного фарфора / Е.С. Дубинина, Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева // Сборник трудов международной научно-методической конференции «Инновационные технологии в образовании и науке». Часть 2. – Зыряновск, 2006 – С.47–51.

26. Хужамбердиев, М.И. Разработка состава и технологии получения хозяйственного фарфора на основе новых керамических сырьевых

материалов Узбекистана: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. –Ташкент, 2005. – 26с.

27. Масленникова, Г.Н. Технология электрокерамики / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов, Н.С. Костюков, К.С. Пирогов; под. ред. проф. Г.Н. Масленниковой. –М., «Энергия», 1974. – 224 с.

28. Магидович, В.И. Новое сырье для электротехнического фарфора / В.И. Магидович, В.И. Финько: Новое в электрокерамике, труды ГИЭКИ, выпуск 6. – М.: ЦИНТИ электропром, 1963. С.94–102

29. Ирматова, Ш.К. «Фарфоровые камни» Узбекистана – перспективное сырье для производства высококачественной керамики / Ш.К. Ирматова // Огнеупоры и техническая керамика. –2013. –№ 4/5. – С. 39–41

30. Брисенко, В.К. Использование полевого шпата Асу-Булакского месторождения в производстве высоковольтного фарфора / В.К. Брисенко // Стекло и керамика. –1973. – №6. – С. 27–28

31. Будников, П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. –М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.

32. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман –М.: Стройматериалы, 2003. – 496 с.

33. Кондрукевич, А. А. Микроструктура фарфора, содержащего оксид неодима / А.А. Кондрукевич, А.С. Власов, Ю.Т. Платов // Стекло и керамика. – 2008. –№ 10. – С. 32–36

34. Рыщенко, М.И. Микроструктура и свойства низкотемпературного фарфора / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.А. Чиркина, Э.Л. Карякина, С.А. Зозуля // Стекло и керамика. –2009. –№ 11. – С. 26–29

35. Русович-Югай, Н. С. Зависимость белизны фарфора от технологических факторов и особенности структуры материала / Н.С. Русович-Югай, Т.Л. Неклюдова // Стекло и керамика. –2011. –№ 4. – С. 6–9

36. Бобылев, О.В. Технология производства электроизоляционных материалов и изделий / О.В. Бобылев, Н.В. Никулин, П.В. Русаков, В.И. Цыганов. 2-е изд., испр. и доп. –М.: Энергия, 1977. – 432 с. с ил.
37. Булавин, И.А. Технология фарфорового и фаянсового производства / И.А. Булавин, А.И. Августиник, А.С. Жуков. –М.: Легкая индустрия, 1975. – 557с.
38. Булавин, И.А. Высококварцевый фарфор / И.А. Булавин, Н.С. Демидова // Стекло и керамика. –1972. –№11. – С.33.
39. Синцова, И.Т. Исследование возможности повышения механической прочности фарфора путем изыскания условий кристаллизации стекловидной фазы: дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / Синцова И.Т. – Л.:ЛТИ, 1965. – 170 с.
40. Мороз И.И. Совершенствование производства фарфоро-фаянсовых изделий / И.И. Мороз. –Киев: Техника, 1988. – 272 с.
41. Косенко, Н.Ф. Механостимулированные полиморфные переходы кварца / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 7–8. –С. 7–13.
42. Либерманн, И. Исключение кварца из состава глиноземистого фарфора для высоковольтных изоляторов / И. Либерманн // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №3. – С. 18–28.
43. Генин, Л.Л. Влияние кварца на прочность фарфора / Л.Л. Генин // Стекло и керамика. – 1958. – №4. – С. 35–38.
44. Будников, П.П. Новая керамика / П.П. Будников. – М.: Стройиздат, 1969. – 311 с.
45. Шмелева, В.И. Процессы образования и роста кристаллов муллита в фарфоре / В.И. Шмелева, Г.Н. Масленникова, И.Х. Мороз // Стекло и керамика. –1991. –№2. – С. 17–18

46. Косенко, Н.Ф. Муллитобразующее связующее и его физико-химический анализ / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Ю.В. Пимков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 11–12. – С. 11–16.

47. Будников, П.Л. Обжиг фарфора / П.Л. Будников, Х.О. Геворкян – М.: Стройиздат, 1972. – 112с.

48. Косенко, Н.Ф. Синтез и физико-химическое исследование муллитобразующей суспензии / Н.Ф. Косенко, Ю.В. Пимков, Н.В. Филатова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 12. – С.32–34.

49. Верещагин, В.И. Диопсидовые породы - сырье многоцелевого назначения / В.И. Верещагин, Л.З. Резницкий, Е.П. Васильев, Ю.И. Алексеев // Стекло и керамика. – 1989. – №1. – С. 18–19.

50. Верещагин, В.И. Диопсидовые породы - универсальное сырье для производства керамических и других силикатных материалов / В.И. Верещагин, Ю.И. Алексеев, В.М. Погребенков, Л.З. Резницкий // Керамическая промышленность. – Москва, 1991. – Сер. 5. – Вып. 2. – 60 с.

51. Алексеев, Ю.И. Влияние диопсида на формирование фарфора / Ю.И. Алексеев, В.И. Верещагин, Е.А. Карпова // Стекло и керамика. –1990. – №9. – С 19–21.

52. Масленникова, Г. Н. Фарфор хозяйственного назначения с добавками минерализаторов / Г. Н. Масленникова, Т. В. Стойкова // Стекло и керамика. – 2001. – № 7. – С. 20–21

53. Евтушенко, Е.И. Эффективные наполнители для производства изделий тонкой керамики / Е.И. Евтушенко, В.И. Бедина, О.С. Кебикова // Международная конференция «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии», Белгород, –2010. – С. 129–132.

54. Евтушенко, Е.И. Особенности модификации глинистого сырья в условиях неравновесной гидротермальной обработки / Е.И. Евтушенко, Н.А. Шаповалов,

О.К. Сыса, И.Ю. Морева // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. –2007. –№ 1 (137). – С. 71–74.

55. Круглицкий, Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых материалов. –Киев.: Наукова думка, 1968. –320 с.

56. Хаджиев, Ф.Х. О возможности применения бентонитовых глин в производстве электрофарфора / Ф.Х. Хаджиев, Р.И. Исмадова, Т.Т. Абдиходжаев //Докл. АН УзССР. –1988, –№5. –С.36–37.

57. Reed, J.S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing / J.S. Reed. – New York, 1988. – 486 p.

58. Brindley, Eds. G.W. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / Eds. G.W. Brindley, G. Brown. Ldn: Miner. Soc. – 1980. – 499p.

59. Исмаилов, А.Х. Хозяйственный фарфор на основе комплексного кварц-полевошпатового сырья / А.Х. Исмаилов // Стекло и керамика. –1982. – №9. – С.23–24.

60. Павлов, В.С. Исследование процесса «растворения» кварца в массе для фарфора при обжиге / В.С. Павлов, О.С. Грум - Гржимайло, И.В. Мещерякова // Тр. ин-та НИИстройкерамика. –1984, Вып.54. – С. 69.

61. Мороз, И.Х. Процесс тридимитизации-кристобалитизации кварца в фарфоре / И.Х. Мороз, Г.Н. Масленникова, А.Ф. Миронова, Ю.П. Платов // Стекло и керамика. –1980. –№3. –С.23–25.

62. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов / А. А. Крупа, В. С. Городов. Киев: Выща шк., 1990. – 399 с.

63. Гаприндашвили, Г.Г. Влияние плавней с высоким калиевым модулем на свойства фарфора / Г.Г. Гаприндашвили, И.М. Гагуа // Научн. труды ГПИ. –1989. –№1(343). –С.23–25.

64. Масленникова, Г.Н. Влияние полевого шпата на свойства электротехнического фарфора / Г.Н. Масленникова, Р.Г. Орлова, В.Д. Бешенцев, Э.П. Богданис // Стекло и керамика. –1984, –№10. – С.20–21.

65. Холодок, Н.И. Влияние полевошпатового сырья на свойства фарфора / Н.И. Холодок, А.Э. Энглунд // ЦНИИТЭИ. Производство посуды из фарфора, фаянса и майолики. Обзорная информация. –М., 1980. –Вып.2. –36с.

66. Козырев, В.В. Полевошпатовое сырье для керамической промышленности / В.В. Козырев // Промышленность строительных материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность. –1998. –Вып.1. –68с.

67. Толкачева, А.С. Общие вопросы технологии тонкой керамики: учебное пособие / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. – 184 с.

68. Карпиловский, Л.П. Влияние гранулометрического состава на технологические свойства глинистых минералов / Л.П. Карпиловский, А.А. Тужиков // Стекло и керамика. – 1973. – №9. – С.21–22.

69. Пивинский, Ю.Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. Дисперсные системы, методы исследования и оценки их реологических свойств / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. – 1995. – № 12. – С.2– 10.

70. Книгина, Г.И. Оценка шликеров по структурно-механическим свойствам / Г.И. Книгина, В.П. Симонова // Стекло и керамика. –1973. –№1. – С. 30–33.

71. Полубояринов, Д.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский. –М.: Издательство литературы по строительству, 1972. –352 с.

72. Гузман, И.Я. Практикум по технологии керамики / И.Я. Гузман. –М.: Издательство, 2004. –195 с.

73. ГОСТ 26093-84 Изоляторы керамические. Методы испытаний. –М.: Издательство стандартов, 1989. –25 с.

74. Аввакумов, М.В. Методика исследования электрического пробоя элементов из электротехнического фарфора / М.В. Аввакумов, А.В. Голенищев-Кутузов // «Известия вузов. Проблемы энергетики». –2003. – №5-6. – С.130–134.

75. ГОСТ 24409-80 Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. –М.: Стандартинформ, 2005. –30 с.

76. Абдулин, А.А. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник в трех томах / А.А. Абдулин, Х.А. Беспаяев, Э.С. Воцалевский, С.Ж. Даукеев, Л.А. Мирошниченко. –Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК. Т.2. –2000. –251 с.

77. Абдулин, А.А. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник в трех томах / А.А. Абдулин, Х.А. Беспаяев, Э.С. Воцалевский, С.Ж. Даукеев, Л.А. Мирошниченко. –Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК. Т.1. –2000. –372 с.

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

79. Мороз, И.И. Структурно-механический анализ качества каолина мокрого обогащения / И.И. Мороз, М.С. Комская // Стекло и керамика. – 1974. – № 8. –С. 21–22.

80. ГОСТ 21286-82 Каолин обогащенный для керамических изделий. Технические условия. –М.: Стандартинформ, 1998. –5с.

81. 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.

82. Алексеенко, З.М. Особенности применения мелкодисперсных кварцевых песков в фарфоровых массах / З.М. Алексеенко // Стекло и керамика. –1974. –№4. –С.25–27.

83. Коледа, В.В. Особенности формирования структуры фарфора низкотемпературного обжига / В.В. Коледа, Т.А. Шевченко, Е.С. Михайлюта, Т.М. Молчанович // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5. – С.133–137.

84. Mehta, N.S. Influence of alumina and silica addition on the physico-mechanical and dielectric behavior of ceramic porcelain insulator at high sintering temperature / N.S. Mehta, P.K. Sahu, P. Tripathi, R. Pyare, M.R. Majhi // Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio. – 2018. – № 57. P. 151 – 159.

85. Масленникова, Г.Н. Основы расчета составов масс и глазурей в электрокерамике / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов. –М.: Энергия, 1978. – 143с.

86. Сулименко, Л.М. Основы технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов / Л.М. Сулименко, И.Н. Тихомирова. –М.: РХТУ им. Менделеева, 2000. –287с.

87. Alarson, J. Action of calcium carbonate as mineraliser of porcelain bodies / J. Alarson, C. Guillem, M.C. Guillem // Interceram. – 1984. – №4. – P. 37–39.

88. Верецагин, В.И. Фарфор низкотемпературного обжига с добавками диопсида и маршаллита / В.И. Верецагин, Н.В. Могилевская, Д.В. Горбачев // Стекло и керамика. –2012. –№12. –С. 12–16.

89. Каныгина, А.Г. Влияние волластонита на структуру и муллитообразование фарфоровой керамики / А.Г. Каныгина, А.Н. Медерова // 3 Всерос. научн. конф. студ.: Сб. тез. –Екатеринбург, 1995, –С. 69.

90. Масленникова, Г.Н. Действие минерализаторов на спекание фарфоровых масс / Г.Н. Масленникова, Т.И. Конешева // Стекло и керамика. –1987. –№4. – С.13–15.

91. Негматов, Н.С. Высоковольтные электроизоляторы с использованием волластонита / Н.С. Негматов, Ж.З. Абдуллаев // Стекло и керамика. –2001. –№ 11. –С.29–30.

92. Андреева, Н.А. Технологические возможности повышения прочности фарфора / Н.А. Андреева, С.С. Орданьян // Огнеупоры и техническая керамика. –2002. –№ 11. –С. 2–6.

93. Крючков, Ю.Н. Особенности спекания керамических материалов / Ю.Н. Крючков // Стекло и керамика. –2013. –№11. –С. 29–34.

94. Kurczyk, H.G. Synthetic diopsid and synthetic wollastonite new raw materials for ceramics / H.G. Kurczyk // Adv. Ceram. Process. - Faenza. –1978. – P. 22 – 29.

95. Turkmen, O. Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain / O. Turkmen, A. Kucuk, S. Akpinar // Ceramics International. – 2015. – № 41. – P. 5505–5512.

96. Carus, L.A., Use of Wollastonite as a Flux for Bone China Bodies / L.A. Carus, F. de Souza, S.R. Braganca // ISRN Ceramics. – 2012. – P. 1 – 7

97. 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.

98. 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

99. Курбанбаев, М.Е. Импортзамещающий 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". – Шымкент: ЮКГУ им.М.Ауэзова, 2014. –Т.1. –С.72–73

100. 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.

101. 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.

102. 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.

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

104. Инновационный патент Республика Казахстан № 30234. 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.

105. Santos, T. Microwave versus conventional porcelain firing: Temperature measurement / T. Santos, L. Hennetier, V.A.F. Costa, L.C. Costa // Journal of Manufacturing Processes. – 2019. – № 41. – P. 92–100.

106. Патент РФ № 2065425. Способ обжига керамических изделий / Е.И. Евтушенко, Ю.К. Рубанов, Г.Н. Фарафонов. – Заявлено 18.05.1994. Опубликовано 20.08.1996

107. Коробкина, В.В. Современные тенденции в производстве фарфоровых масс и глазурей скоростного обжига / В.В. Коробкина.- М.: ЦНИИТЭИ-легпром, 1980. –24 с.

108. Масленникова, Г.Н. Физико-химические процессы образования структуры фарфора / Г.Н. Масленникова // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. –Л.: Наука, 1989. – С.202–215.

109. Косенко, Н.Ф. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Ю.В. Пимков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – № 1. – С.36–38.

110. Верещагин, В.И. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений: монография / В.И. Верещагин, В.В. Козик, В.И. Сырямкин, В.М. Погребенков, Л.П. Борило: под ред. д-ра техн. наук, проф. В.И. Верещагина. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 359 с.

111. Масленникова, Г.Н. Платов Ю.Т. Процесс образования фарфора в присутствии добавок / Г.Н. Масленникова, Ю.Т. Платов // Стекло и керамика. –1998. –№2. –С.19–24.

112. Пилюян, Г.О. Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита / Г.О. Пилюян, Е.П. Вальяшихина // Термоаналитические исследования в современной минералогии. –М.: Наука, 1970. –С.131–219.

113. Мороз, И.Х. Термические преобразования каолинита / И.Х. Мороз // Электротехническая химия. Серия Электротехнические материалы. – 1983. – № 7. – С. 13.

114. Мороз, И.Х. Особенности структурообразования и атомистический аспект интерпретации твердофазных реакций в фарфоре / И.Х. Мороз // Стекло и керамика. –1995. –№ 5. –С. 12–15.

115. Brindley, J.W. New concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite/ J.W. Brindley, M.A. Nakahira // J. Eur. Ceram. Soc. – 1958. – V. 181. – № 4619. – P. 1333-1334.

116. Berger, I Veränderungen im Phasenbestand bei der Sintering von Porzellan und Kaolin / I. Berger, P. Lange, J. Weigmann, G. Kranz // Silikattechn. – 1979. – №12. – P. 364–366.

117. Kawai, S. Preparation of mullite from kaolin by dry grinding / S. Kawai, M. Yoshida // J. Ceram. Soc. Japan. – 1990. – V. 98. – P. 363– 369.

118. Масленникова, Т.Н. Белизна фарфора / Т.Н. Масленникова, Ю.Т. Платов, Р.А. Халилуллова // Стекло и керамика. –1994. –№2. –С. 13–16.

119. Андреева, Н.А. О связи термостойкости со структурными параметрами фарфора / Н.А. Андреева, И.А. Григорьева, С.С. Орданьян // Огнеупоры и техническая керамика. –2004. –№ 3. –С.2–5.

120. Павлов, В.С. Исследование процесса «растворения» кварца в массе для фарфора при обжиге / В.С. Павлов, О.С. Грум-Гржимайло, И.В. Мещерякова // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. –1984, Вып.54. – С. 69.

121. Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов / Л.М. Сулименко. –М.: ИНФРА-М, 2010. –336 с.

122. Страхов, В.М. Изготовление фарфоровой посуды из пластичной массы способом прессования / В.М. Страхов, А.В. Петров, В.И. Гулин // Стекло и керамика. –1989. –№2. –С.23–24.

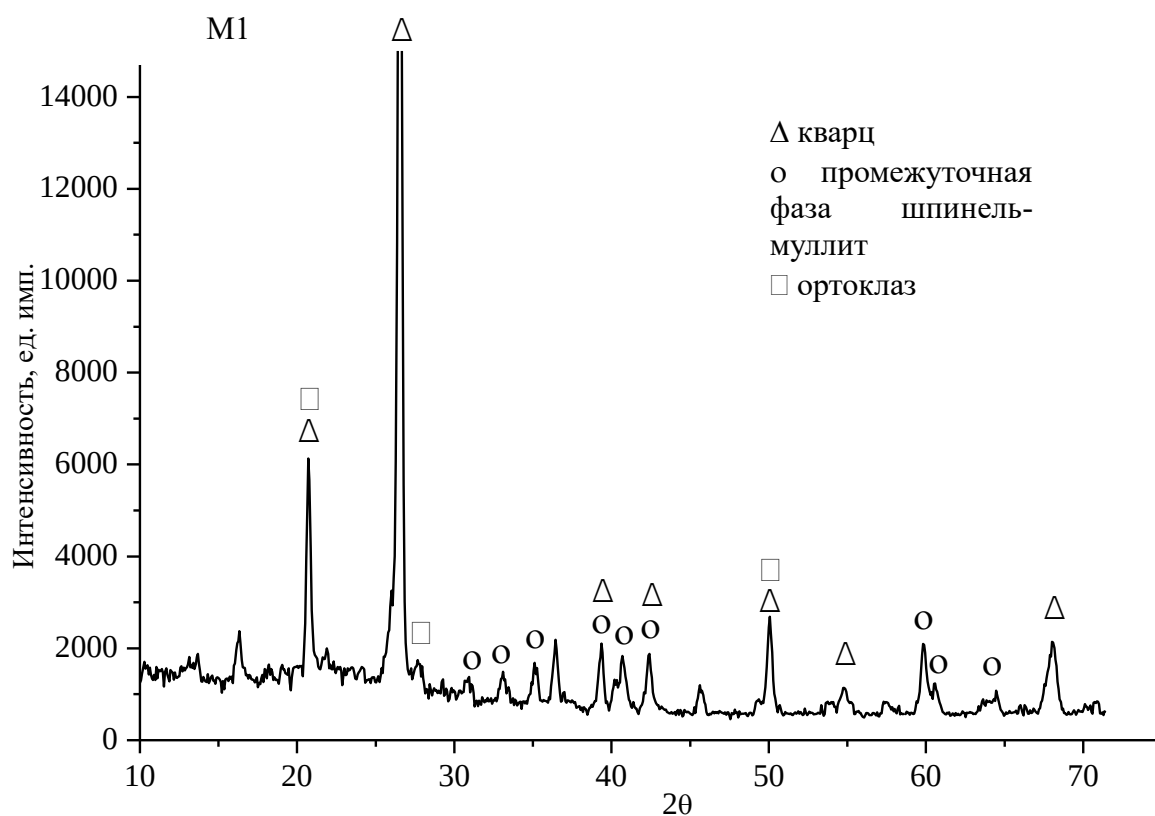
123. Дудеров, И.Г. Общая технология силикатов / И.Г. Дудеров, Г.М. Матвеев, В.Б. Суханова. –М.: Стройиздат, 1987, –560 с.

124. Патент РФ № 2392248. Способ приготовления керамического шликера / Е.И. Евтушенко, И.Ю. Морева, В.И. Бедина, В.А. Дороганов, А.А. Скиба. – Заявлено 02.04.2009. Опубликовано 20.06.2010

125. Патент РФ № 2391309. Способ изготовления керамических изделий / Е.И. Евтушенко, О.К. Сыса, А.И. Бредихина. – Заявлено 13.05.2009. Опубликовано 10.06.2010

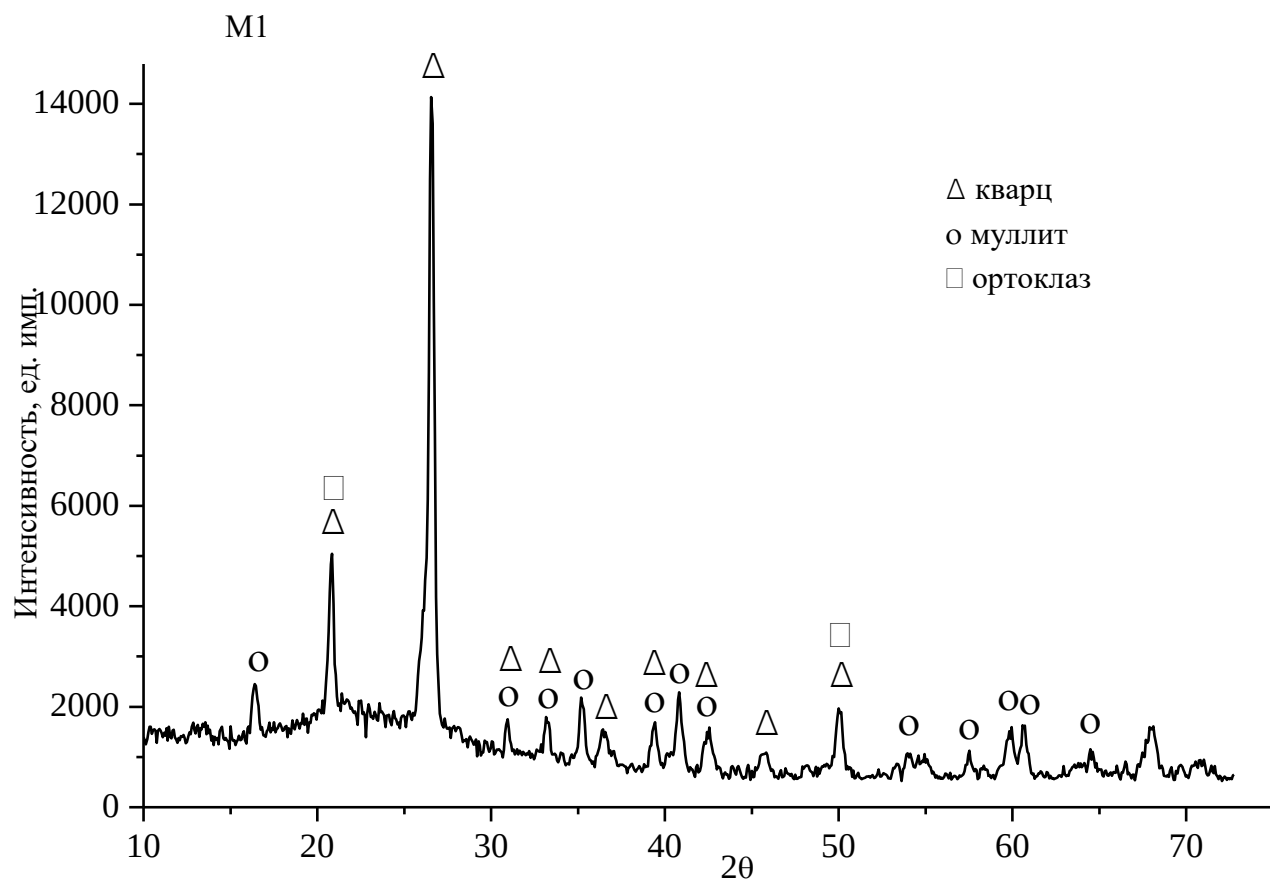
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Рентгенограммы исследованных составов масс



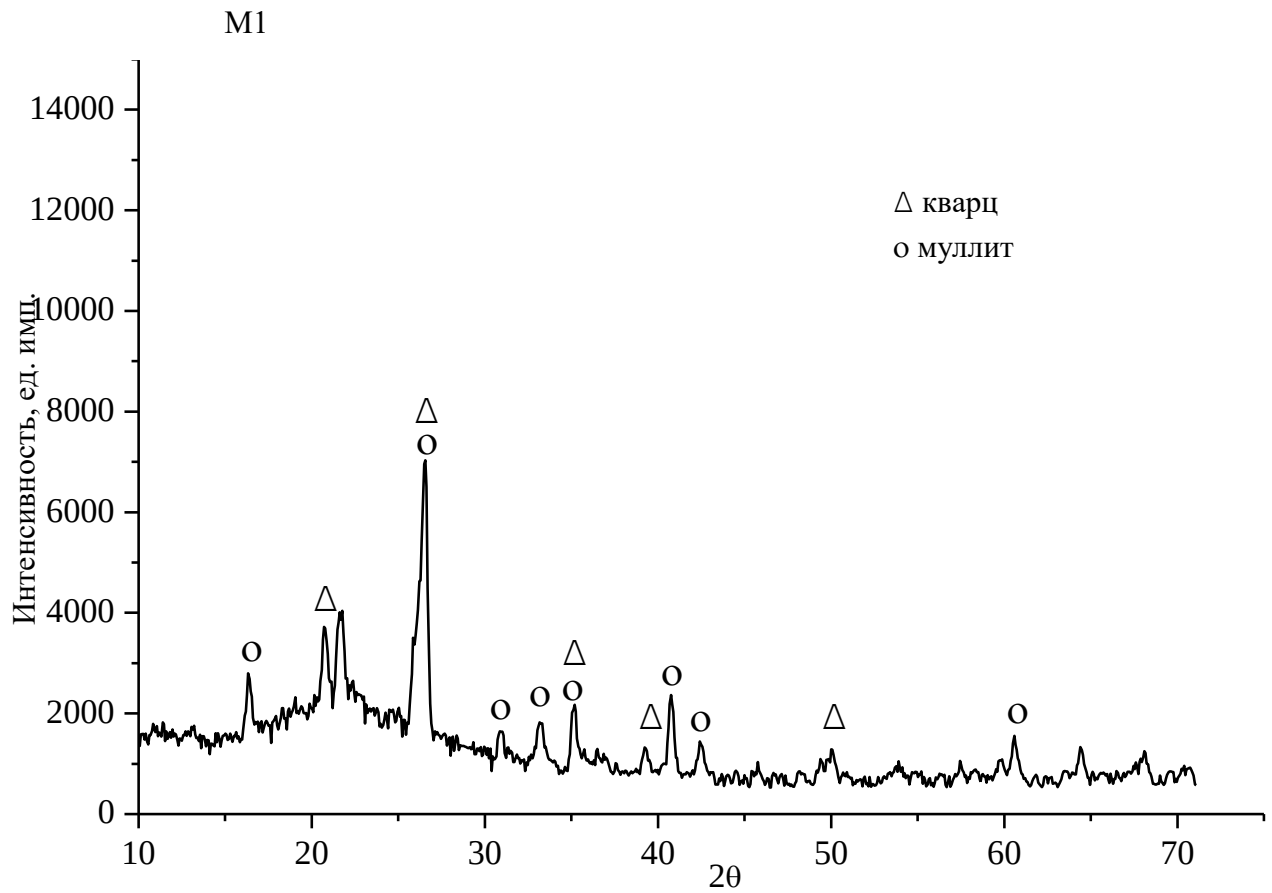
2θ	d	I			
16.279	5.4403	801	0.267	100%	
20.727	4.2818	3524	0.248	100%	кварц, ортоклаз
26.527	3.3573	12303	0.237	100%	кварц
27.755	3.2115	522	0.434	100%	ортоклаз
30.897	2.8918	367	0.314	100%	муллит
33.113	2.7031	359	0.285	100%	муллит
35.133	2.5522	650	0.275	100%	муллит
36.420	2.4649	1165	0.261	100%	
39.342	2.2883	1186	0.264	100%	кварц, муллит
40.146	2.2443	446	0.236	100%	
40.759	2.2119	707	0.260	100%	муллит
42.381	2.1310	893	0.270	100%	кварц, муллит
45.672	1.9848	486	0.286	100%	
50.066	1.8204	1610	0.261	100%	кварц, ортоклаз
54.756	1.6750	361	0.282	100%	кварц
59.858	1.5439	1180	0.268	100%	муллит
60.662	1.5253	404	0.265	100%	муллит
64.508	1.4433	268	0.268	100%	муллит
68.078	1.3761	1007	0.349	100%	кварц

Рисунок А1 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1100 °С из массы без добавок (М1)



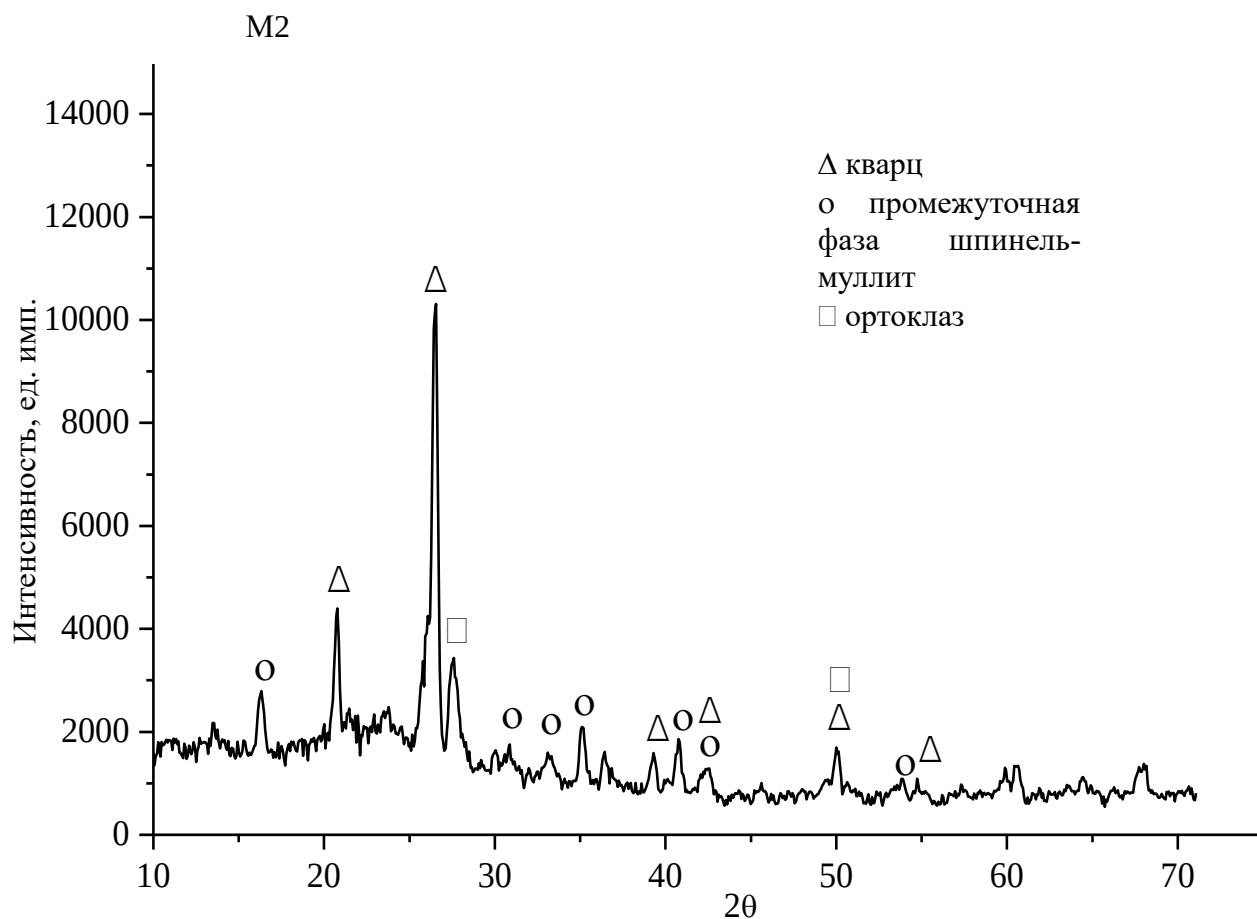
2θ	d	I			
16.408	5.3981	888	0.272	100%	муллит
20.800	4.2671	2714	0.262	100%	кварц, ортоклаз
26.579	3.3509	8425	0.248	100%	кварц
30.956	2.8864	583	0.250	100%	кварц, муллит
33.210	2.6954	662	0.261	100%	кварц, муллит
35.227	2.5456	1087	0.265	100%	муллит
36.452	2.4628	439	0.309	100%	кварц
39.374	2.2865	737	0.273	100%	кварц, муллит
40.846	2.2074	1177	0.268	100%	муллит
42.458	2.1273	516	0.318	100%	кварц, муллит
45.711	1.9832	383	0.329	100%	кварц
50.035	1.8214	1054	0.275	100%	кварц, ортоклаз
54.004	1.6966	377	0.241	100%	муллит
57.509	1.6012	325	0.270	100%	муллит
59.846	1.5441	613	0.276	100%	муллит
60.676	1.5250	794	0.273	100%	муллит
64.566	1.4422	310	0.248	100%	муллит
68.024	1.3771	540	0.323	100%	

Рисунок А2 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1200 °С из массы без добавок (M1)



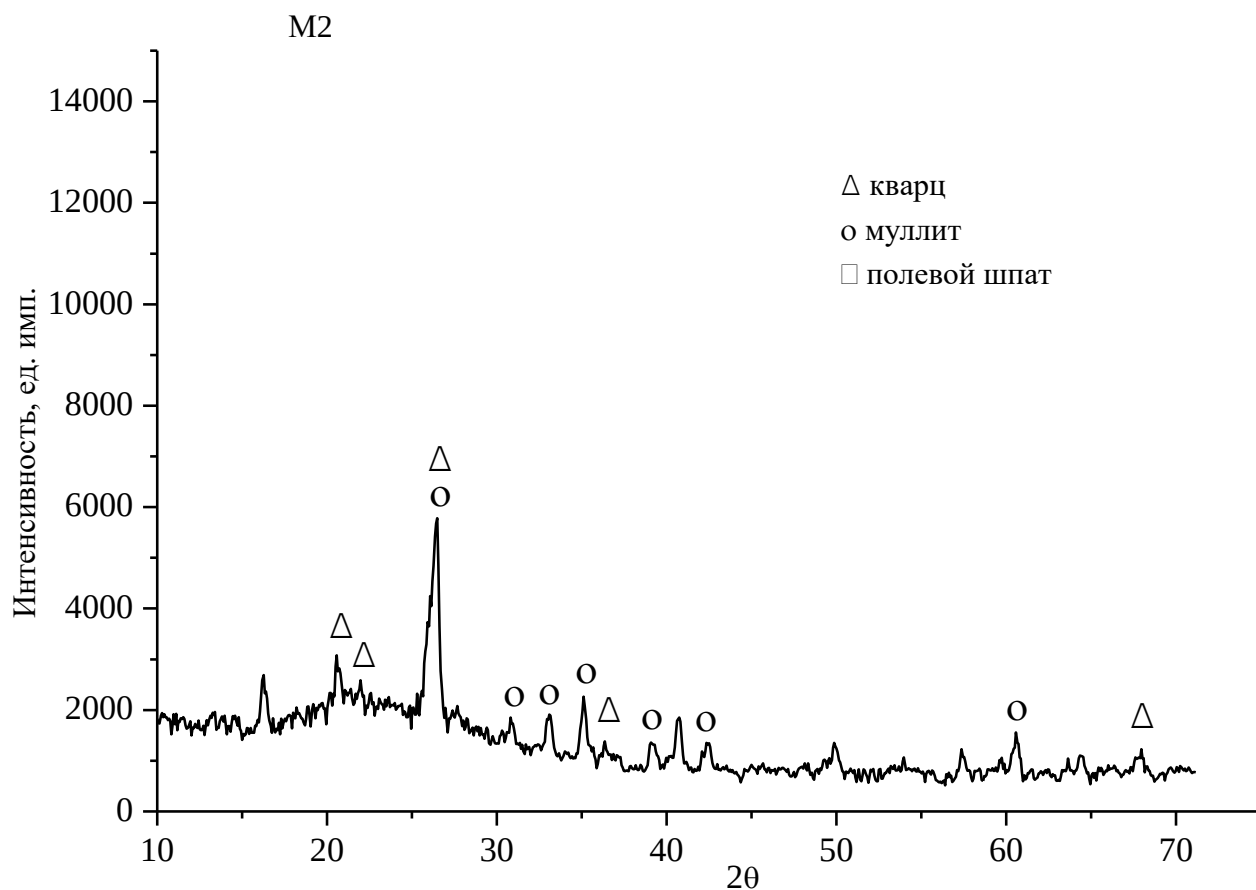
2θ	d	I			
16.356	5.4152	1042	0.266	100%	муллит
20.772	4.2727	1406	0.267	100%	кварц
21.658	4.0999	1620	0.279	100%	
25.885	3.4392	679	0.343	100%	муллит
26.513	3.3592	4229	0.272	100%	кварц
30.870	2.8942	513	0.263	100%	муллит
33.205	2.6958	604	0.279	100%	муллит
35.147	2.5512	1116	0.263	100%	кварц, муллит
37.007	2.4271	217	0.217	100%	
39.281	2.2917	415	0.268	100%	кварц
40.778	2.2109	1357	0.266	100%	муллит
42.488	2.1258	529	0.268	100%	муллит
50.050	1.8209	398	0.268	100%	кварц
53.893	1.6998	173	0.278	100%	
60.605	1.5266	597	0.269	100%	муллит
64.466	1.4442	497	0.269	100%	
68.139	1.3750	377	0.283	100%	

Рисунок А3 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1300 °C из массы без добавок (M1)



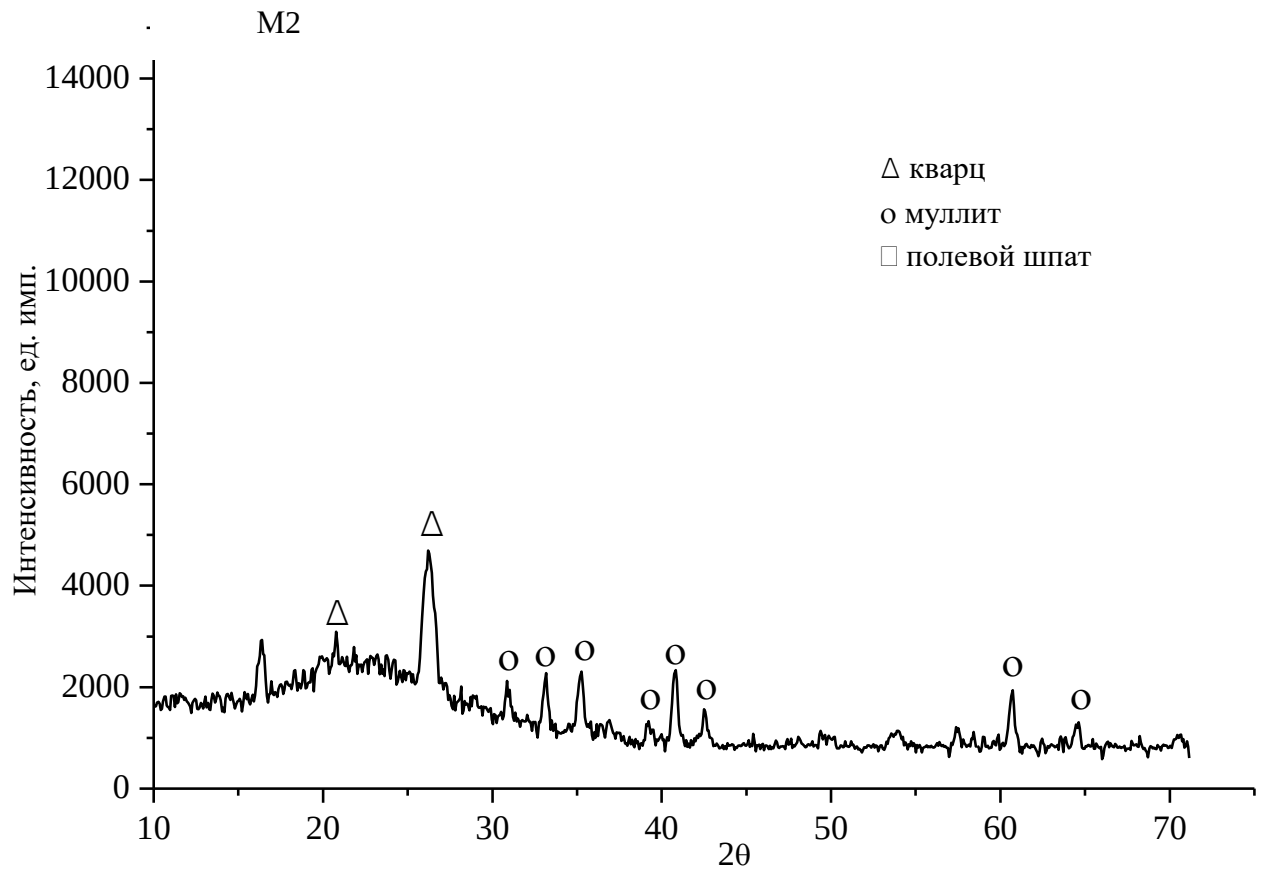
2θ	d	I			
13.559	6.5253	365	0.243	100%	
16.304	5.4323	1059	0.278	100%	муллит
20.723	4.2827	2200	0.260	100%	кварц
26.502	3.3605	6530	0.253	100%	кварц
27.550	3.2350	1441	0.416	100%	микроклин
30.831	2.8977	278	0.269	100%	муллит
33.195	2.6966	285	0.300	100%	муллит
35.135	2.5521	967	0.267	100%	муллит
36.445	2.4633	469	0.254	100%	
39.277	2.2919	634	0.269	100%	кварц
40.769	2.2114	828	0.269	100%	муллит
42.456	2.1274	398	0.354	100%	кварц, муллит
50.034	1.8215	765	0.251	100%	кварц, ортоклаз
53.892	1.6998	266	0.259	100%	муллит
54.718	1.6761	238	0.253	100%	кварц
60.635	1.5259	560	0.277	100%	
67.975	1.3779	433	0.361	100%	

Рисунок А4 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1100 °С из массы с маршаллитом (M2)



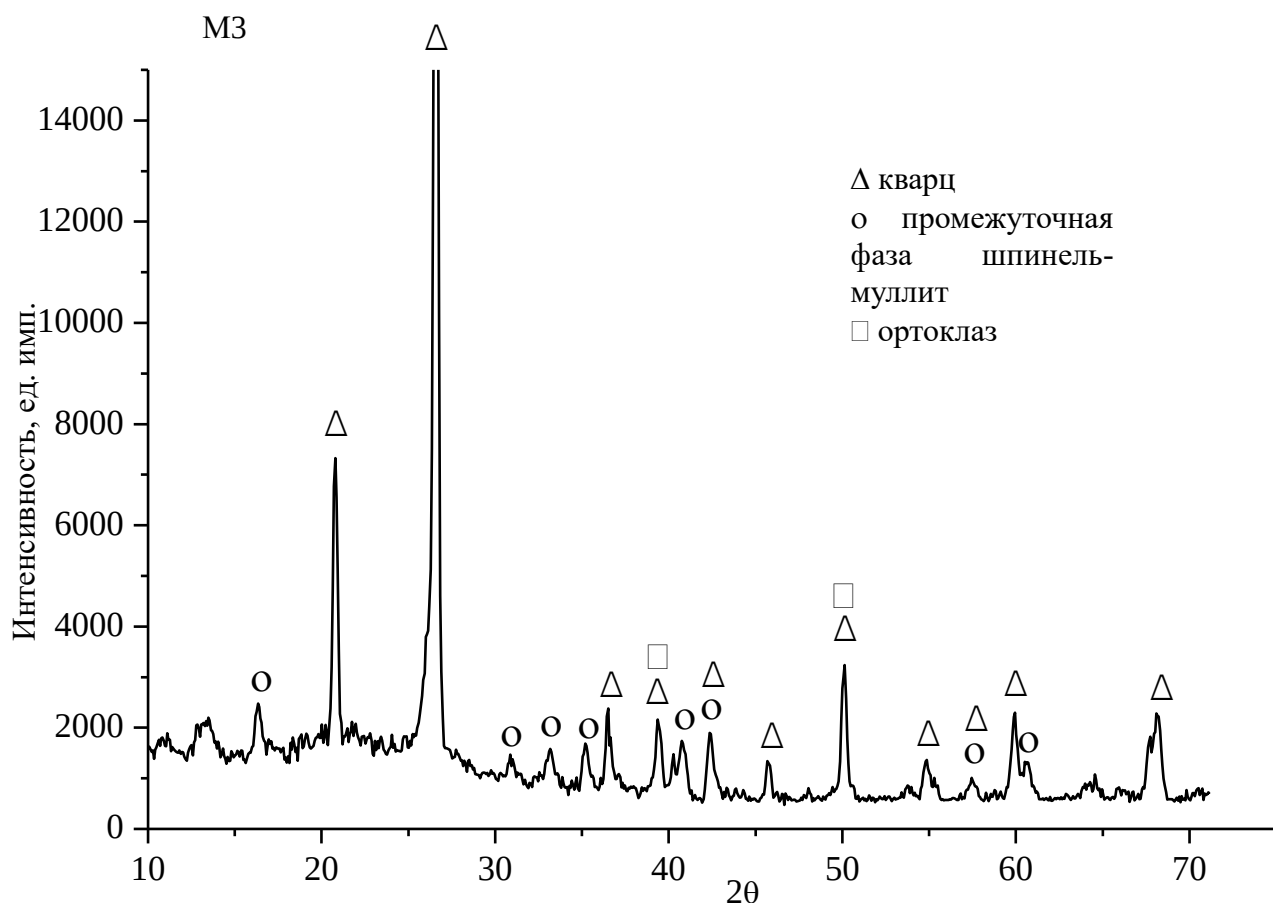
2θ	d	I			
16.286	5.4383	821	0.271	100%	
20.647	4.2983	706	0.253	100%	кварц
21.951	4.0458	406	0.236	100%	кварц
25.859	3.4426	656	0.313	99.9%	муллит
26.422	3.3705	2775	0.278	100%	кварц
30.868	2.8944	389	0.249	100%	муллит
33.080	2.7057	686	0.272	100%	муллит
35.102	2.5543	881	0.270	100%	муллит
36.330	2.4708	238	0.273	100%	кварц
39.178	2.2975	439	0.295	100%	муллит
40.706	2.2147	894	0.258	100%	
42.394	2.1303	377	0.313	100%	муллит
49.931	1.8250	387	0.274	100%	
57.408	1.6038	409	0.290	100%	
60.580	1.5272	609	0.290	100%	муллит
67.853	1.3801	258	0.324	100%	кварц

Рисунок А5 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1200 °С из массы с маршаллитом (M2)



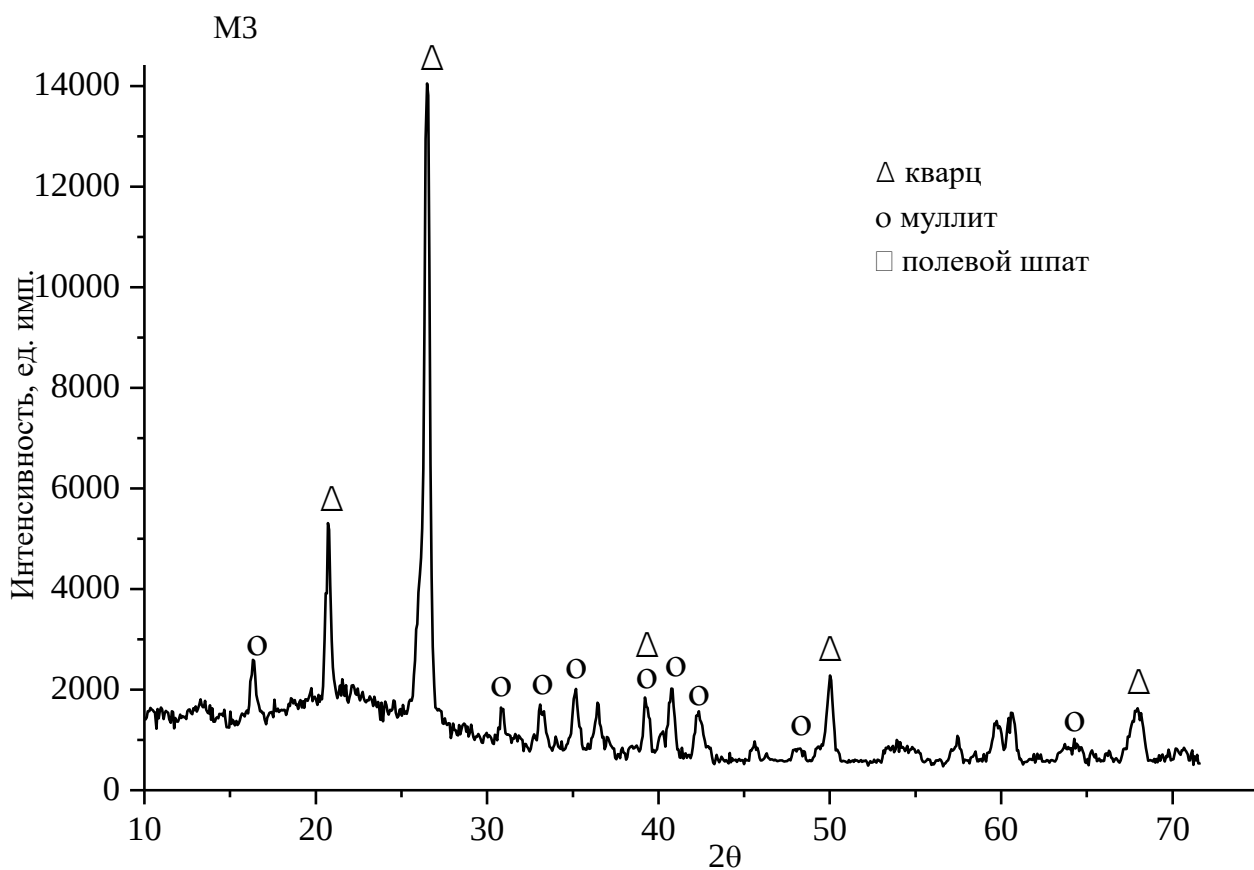
2θ	d	I			
16.351	5.4165	1063	0.268	100%	
20.779	4.2712	433	0.245	100%	кварц
26.166	3.4028	1809	0.390	100%	кварц
30.919	2.8897	549	0.252	100%	муллит
33.122	2.7024	848	0.264	100%	муллит
35.198	2.5476	961	0.268	100%	муллит
39.245	2.2937	370	0.269	100%	муллит
40.782	2.2107	1305	0.268	100%	муллит
42.578	2.1216	448	0.261	100%	муллит
60.684	1.5248	898	0.271	100%	муллит
64.518	1.4432	444	0.263	100%	муллит

Рисунок А6 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1300 °C из массы с маршаллитом (M2)



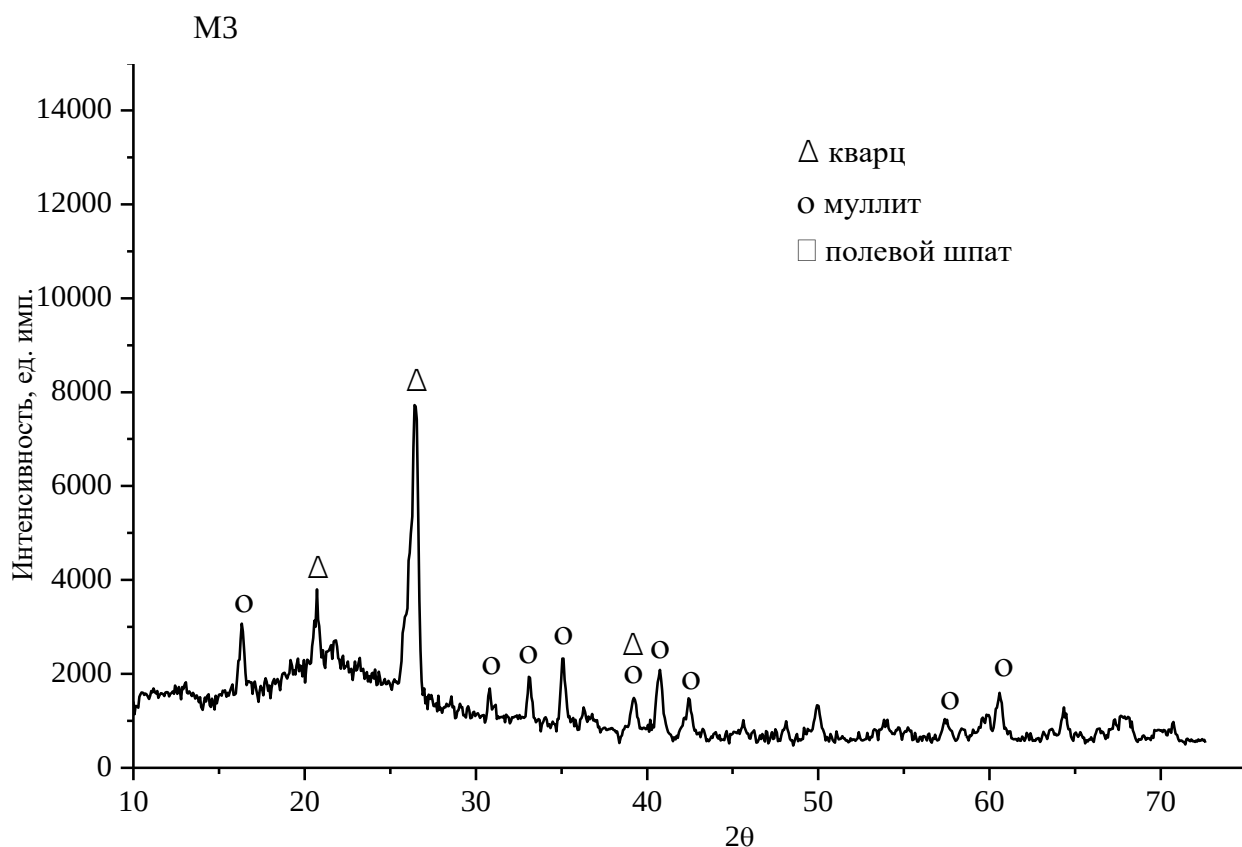
2θ	d	I			
12.955	6.8280	249	0.275	100%	
16.356	5.4150	767	0.274	100%	муллит
20.789	4.2693	4344	0.245	100%	кварц
26.585	3.3502	13521	0.235	100%	кварц
30.905	2.8910	298	0.253	100%	муллит
33.141	2.7009	481	0.274	100%	муллит
35.216	2.5463	738	0.268	100%	муллит
36.518	2.4585	1150	0.264	100%	кварц
39.407	2.2847	1204	0.269	100%	кварц, ортоклаз
40.827	2.2084	801	0.266	100%	муллит
42.388	2.1306	1048	0.278	100%	кварц, муллит
45.735	1.9822	692	0.259	100%	кварц
50.098	1.8193	1952	0.249	100%	кварц, ортоклаз
54.821	1.6732	624	0.262	100%	кварц
57.492	1.6017	239	0.300	100%	кварц, муллит
59.906	1.5427	1291	0.265	100%	кварц
60.680	1.5249	478	0.265	100%	муллит
68.203	1.3739	1088	0.272	100%	кварц

Рисунок А7 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1100 °С из массы с волластонитом (МЗ)



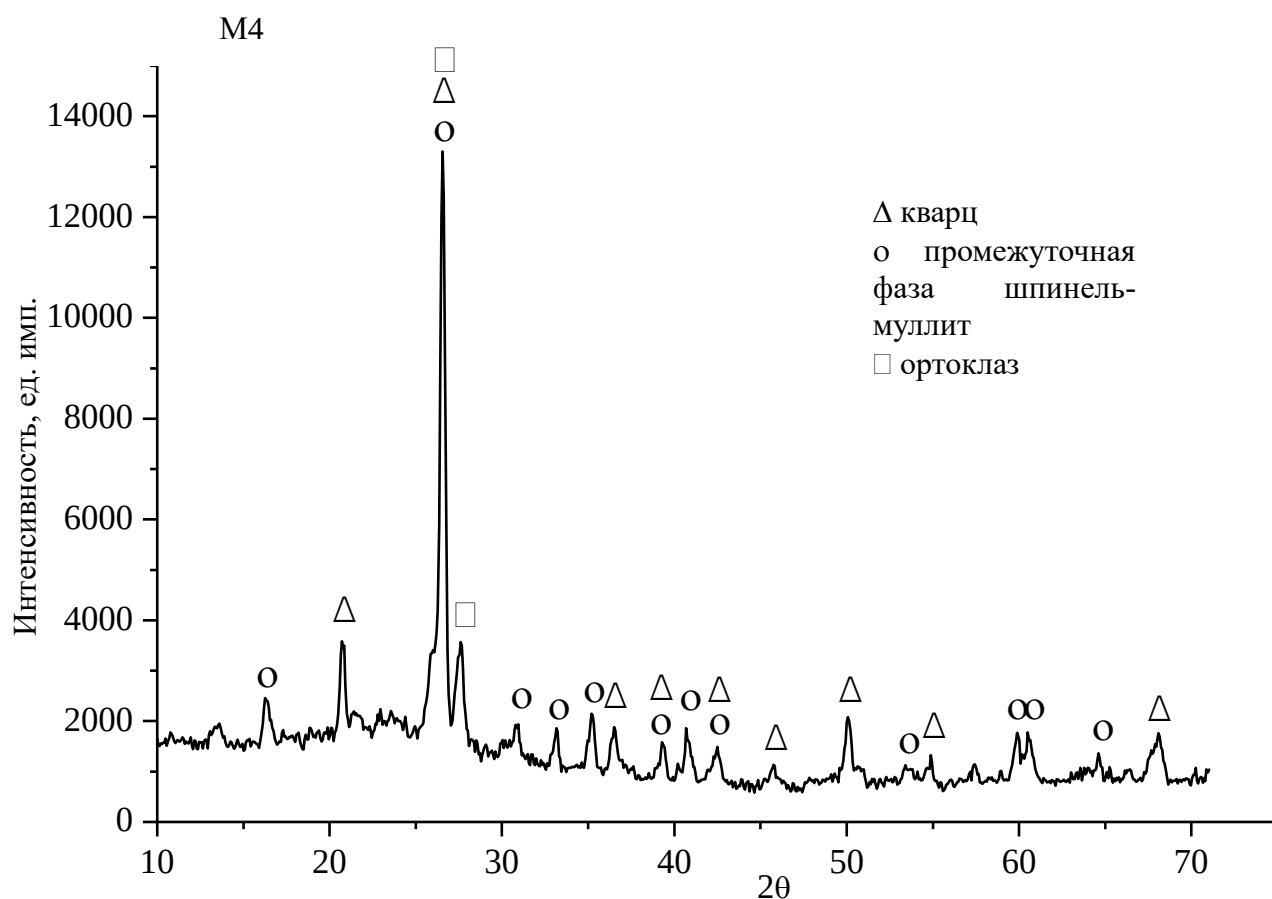
2θ	d	I			
16.360	5.4138	937	0.260	100%	муллит
20.729	4.2816	3065	0.264	100%	кварц
26.504	3.3602	8568	0.248	100%	кварц
30.854	2.8957	516	0.260	100%	муллит
33.212	2.6953	651	0.286	100%	муллит
35.169	2.5496	944	0.276	100%	муллит
36.444	2.4633	671	0.297	100%	
39.308	2.2902	957	0.269	100%	кварц, муллит
40.783	2.2107	1153	0.264	100%	муллит
42.335	2.1332	657	0.286	100%	муллит
48.028	1.8928	231	0.364	100%	муллит
50.014	1.8222	1291	0.271	100%	кварц
59.751	1.5464	508	0.289	100%	
60.615	1.5264	682	0.291	100%	
63.684	1.4600	115	0.433	100%	муллит
68.064	1.3763	691	0.426	100%	кварц

Рисунок А8 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1200 °С из массы с волластонитом (МЗ)



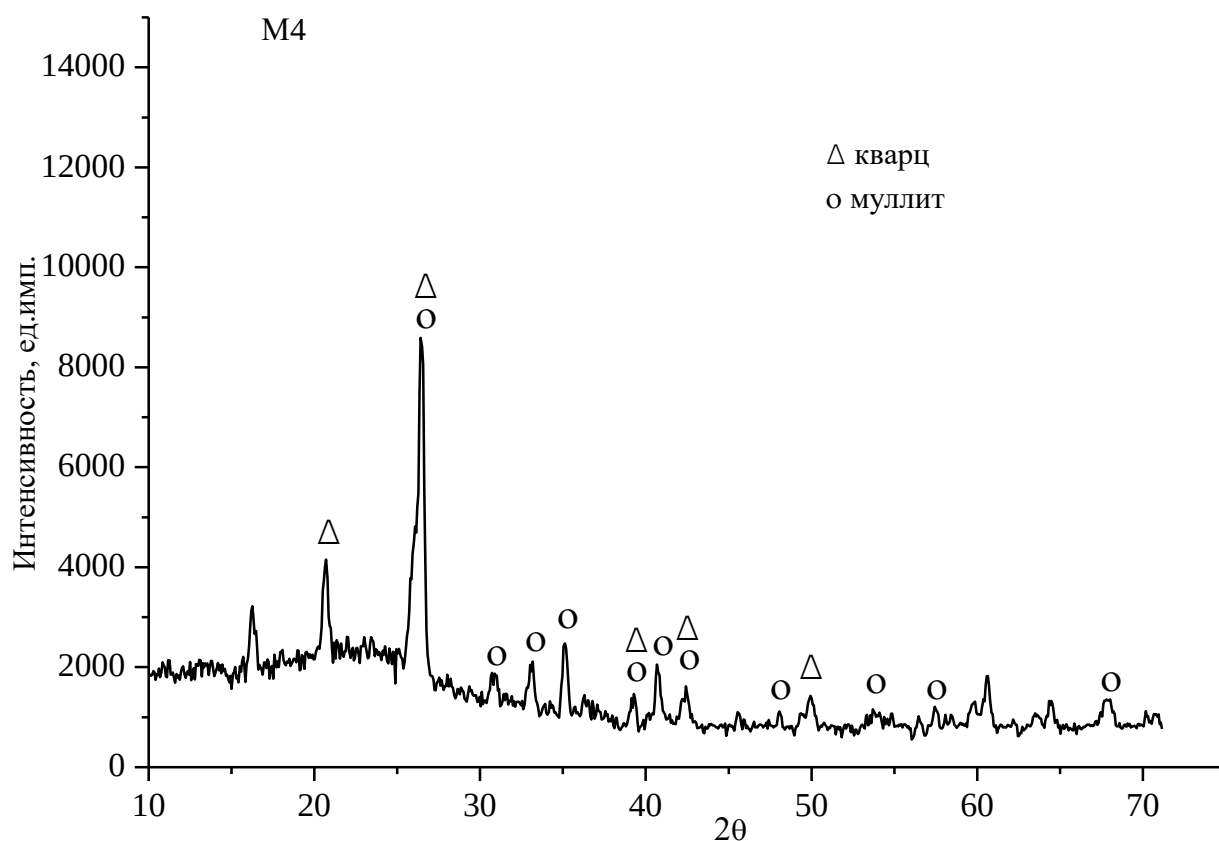
2θ	d	I			
16.317	5.4279	1257	0.257	100%	муллит
20.716	4.2841	1074	0.265	100%	кварц
26.449	3.3671	4858	0.276	100%	кварц
30.885	2.8928	410	0.256	100%	муллит
33.132	2.7016	809	0.255	100%	муллит
35.098	2.5547	1307	0.257	100%	муллит
39.237	2.2942	597	0.263	100%	кварц, муллит
40.733	2.2133	1127	0.270	100%	муллит
42.442	2.1280	508	0.273	100%	кварц, муллит
48.100	1.8901	344	0.249	100%	
49.975	1.8235	555	0.267	100%	
53.916	1.6991	222	0.250	100%	
57.449	1.6027	310	0.301	100%	муллит
59.769	1.5460	274	0.296	100%	
60.576	1.5273	707	0.261	100%	муллит
64.387	1.4458	479	0.269	100%	
68.156	1.3747	229	0.259	100%	
70.723	1.3310	274	0.257	100%	

Рисунок А9 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1300 °С из массы с волластонитом (МЗ)



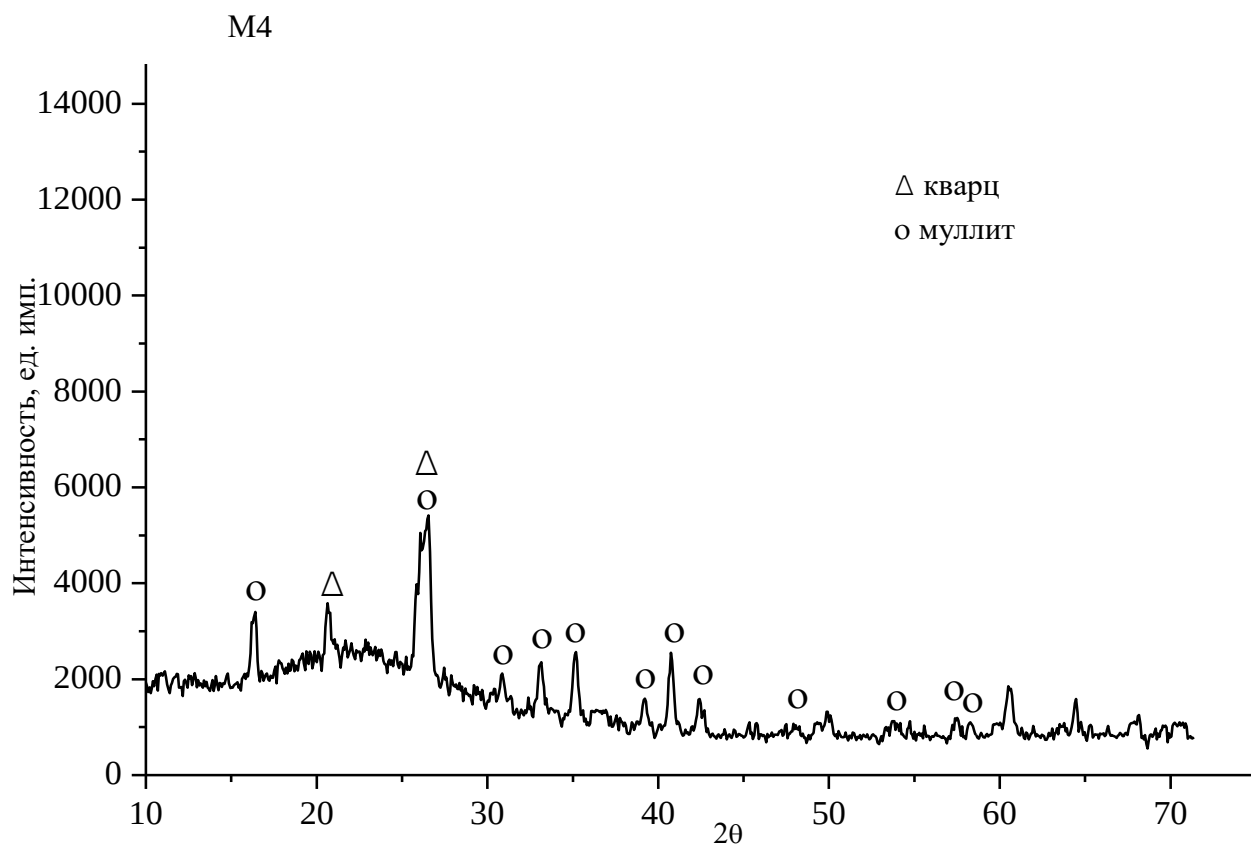
2θ	d	I			
16.343	5.4192	757	0.291	100%	муллит
20.741	4.2791	1762	0.259	100%	кварц
25.799	3.4505	569	0.339	100%	муллит
26.564	3.3528	7977	0.243	100%	кварц, ортоклаз
27.566	3.2332	1578	0.391	100%	микроклин
30.863	2.8949	470	0.265	100%	муллит
33.121	2.7025	651	0.264	100%	муллит
35.195	2.5478	885	0.276	100%	муллит
36.483	2.4608	698	0.270	100%	кварц
39.346	2.2881	595	0.271	100%	кварц, муллит
40.803	2.2097	657	0.276	100%	муллит
42.488	2.1258	435	0.279	100%	кварц, муллит
45.762	1.9811	232	0.259	100%	кварц
50.085	1.8197	1016	0.264	100%	кварц
53.512	1.7110	192	0.341	100%	муллит
54.819	1.6733	316	0.274	100%	кварц
59.850	1.5441	627	0.271	100%	муллит
60.608	1.5266	547	0.275	100%	муллит
64.600	1.4415	408	0.241	100%	муллит
68.160	1.3746	484	0.298	100%	кварц

Рисунок А10 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1100 °С из массы с маршаллитом и волластонитом (М4)



2θ	d	I			
16.267	5.4444	1154	0.267	100%	
20.679	4.2917	1622	0.268	100%	кварц
25.827	3.4467	668	0.315	100%	муллит
26.467	3.3648	5356	0.267	100%	кварц
30.841	2.8969	497	0.293	100%	муллит
33.089	2.7050	698	0.280	100%	муллит
35.124	2.5528	1410	0.262	100%	муллит
39.235	2.2943	560	0.278	100%	кварц, муллит
40.737	2.2131	887	0.258	100%	муллит
42.401	2.1300	479	0.303	100%	кварц, муллит
48.069	1.8912	294	0.241	100%	муллит
49.996	1.8228	478	0.267	100%	кварц
53.870	1.7005	166	0.293	100%	муллит
57.474	1.6021	369	0.264	100%	муллит
60.611	1.5265	831	0.273	100%	
67.919	1.3789	349	0.365	100%	муллит

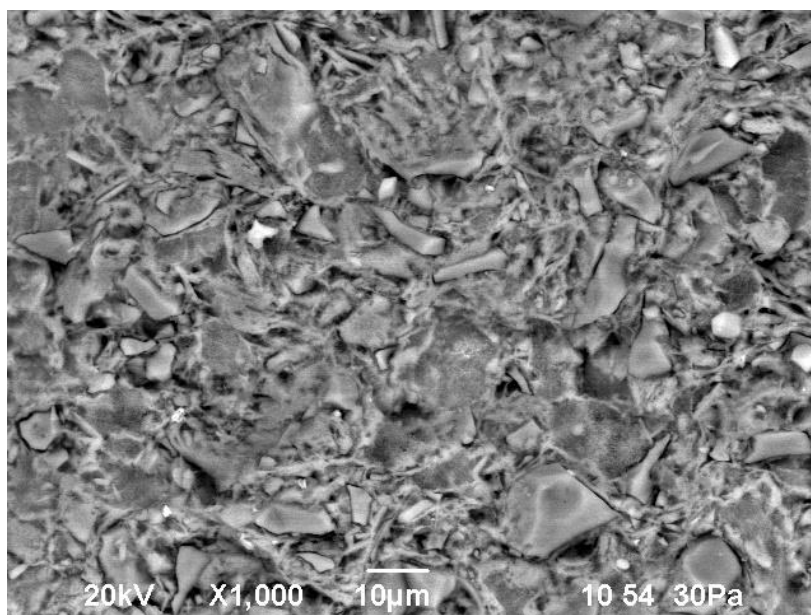
Рисунок А11 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1200 °С из массы с маршаллитом и волластонитом (M4)



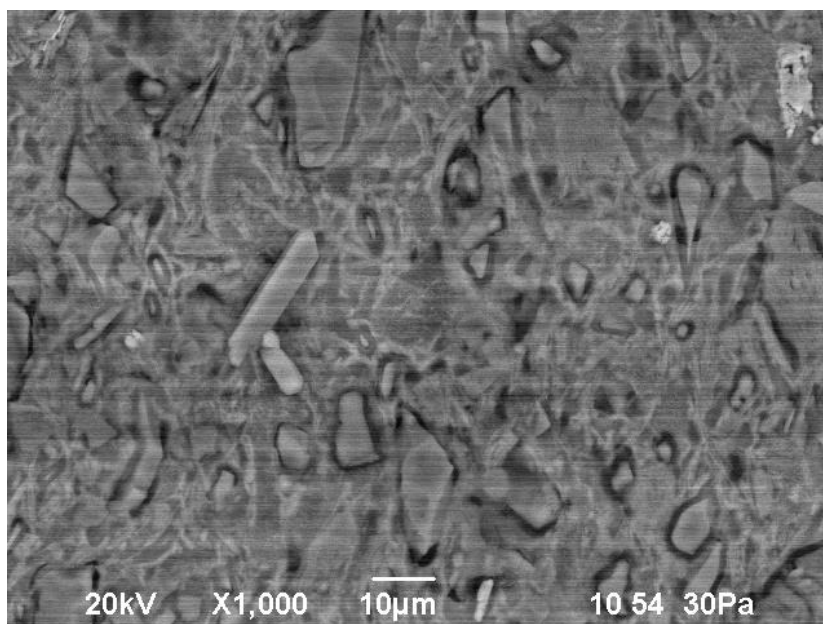
2θ	d	I			
16.313	5.4293	1357	0.258	100%	муллит
20.677	4.2921	1005	0.272	100%	кварц
26.017	3.4221	1096	0.292	100%	муллит
26.457	3.3661	1918	0.292	100%	кварц
30.883	2.8930	482	0.238	100%	муллит
33.107	2.7036	866	0.266	100%	муллит
35.151	2.5509	1220	0.264	100%	муллит
39.224	2.2949	534	0.266	100%	муллит
40.750	2.2124	1374	0.263	100%	муллит
42.469	2.1267	540	0.278	100%	муллит
48.041	1.8923	157	0.298	100%	муллит
49.293	1.8471	254	0.251	100%	
49.999	1.8227	372	0.251	100%	кварц
53.891	1.6999	156	0.285	100%	муллит
57.472	1.6022	341	0.277	100%	муллит
58.323	1.5808	316	0.252	100%	муллит
60.576	1.5273	796	0.276	100%	
64.448	1.4445	547	0.261	100%	

Рисунок А12 – Рентгенограмма керамики, обожженной при 1300 °С из массы с маршаллитом и волластонитом (М4)

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Электронно-микроскопические снимки фарфоровых образцов



б) увел. x1000



в) увел. x1000

Рисунок В1 – Микрофотография керамики, обожженной при 1340 °С из массы без добавок (М1)

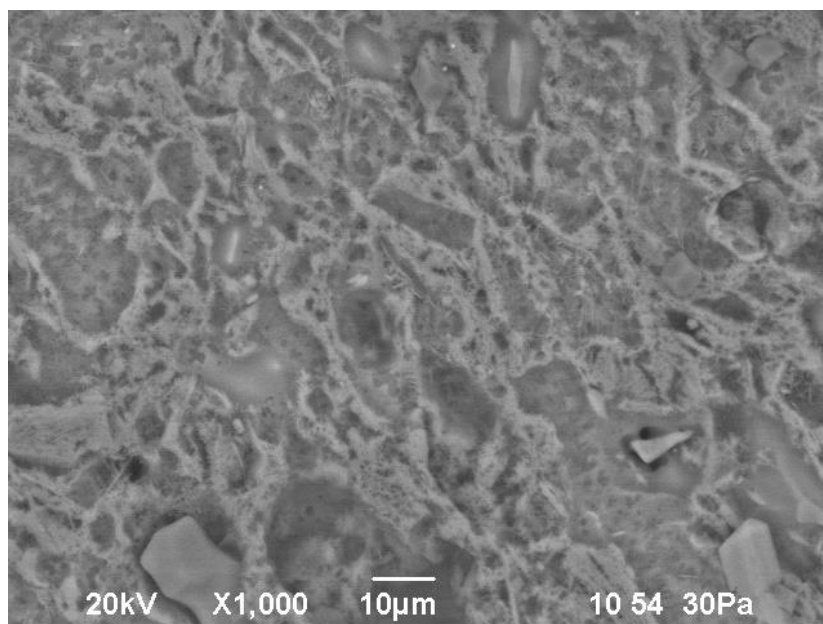
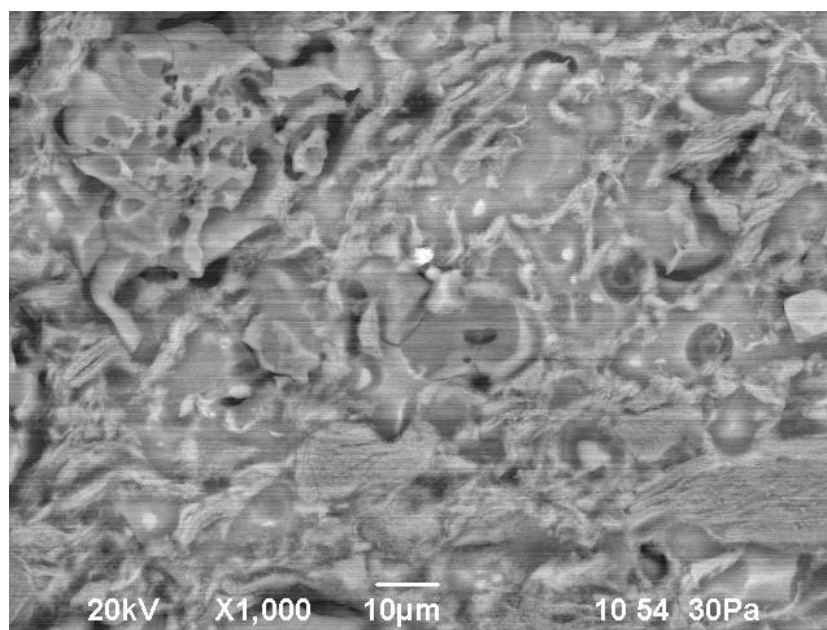
ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В*б) увел. x1000**в) увел. x1000*

Рисунок В2 – Микрофотография керамики, обожженной при 1300 °С из массы с маршаллитом (М2)

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В

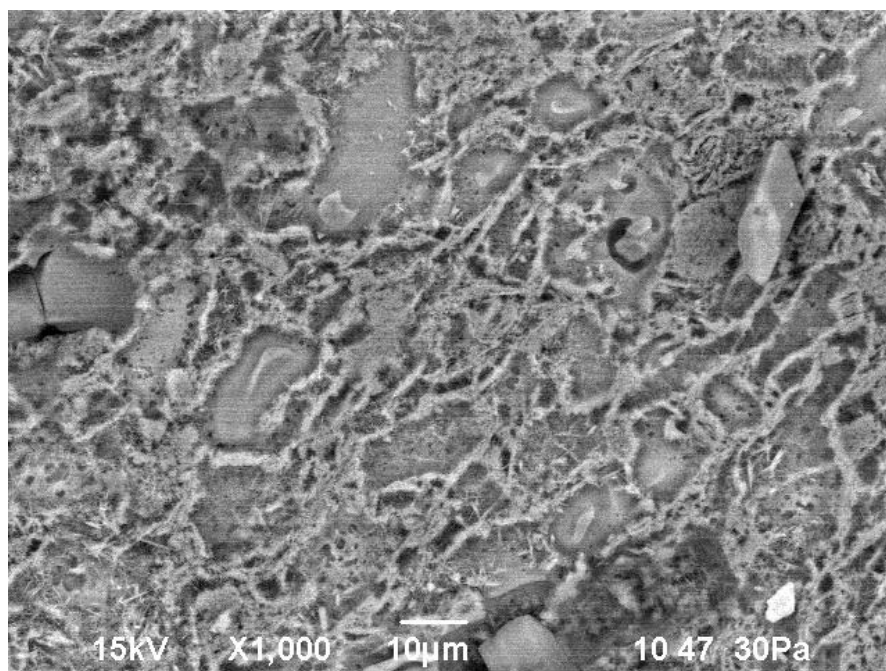
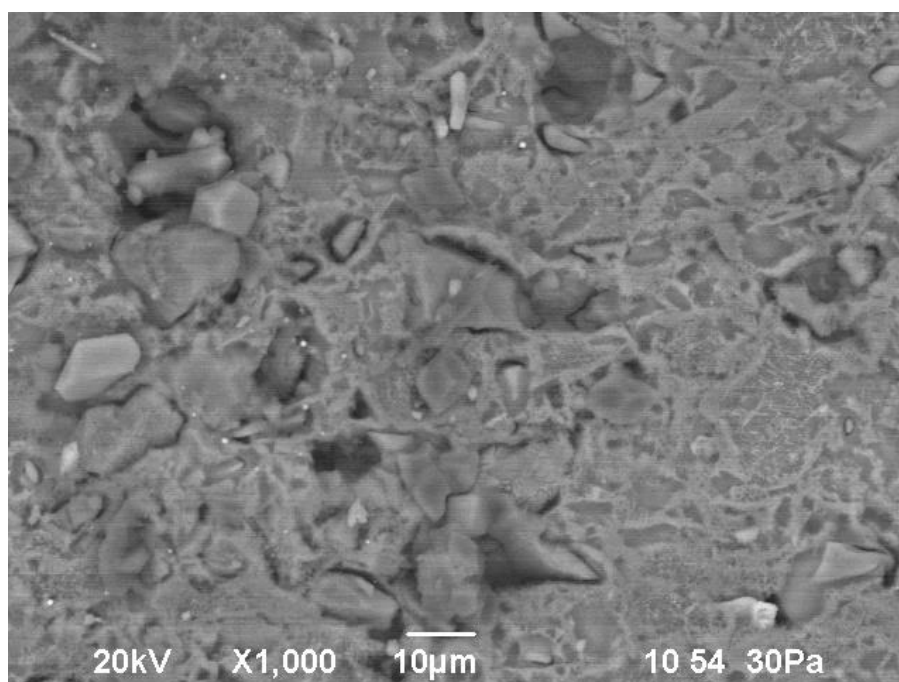
*б) увел. x1000**в) увел. x1000*

Рисунок В3 – Микрофотография керамики, обожженной при 1300 °С из массы с волластонитом (М3)

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В

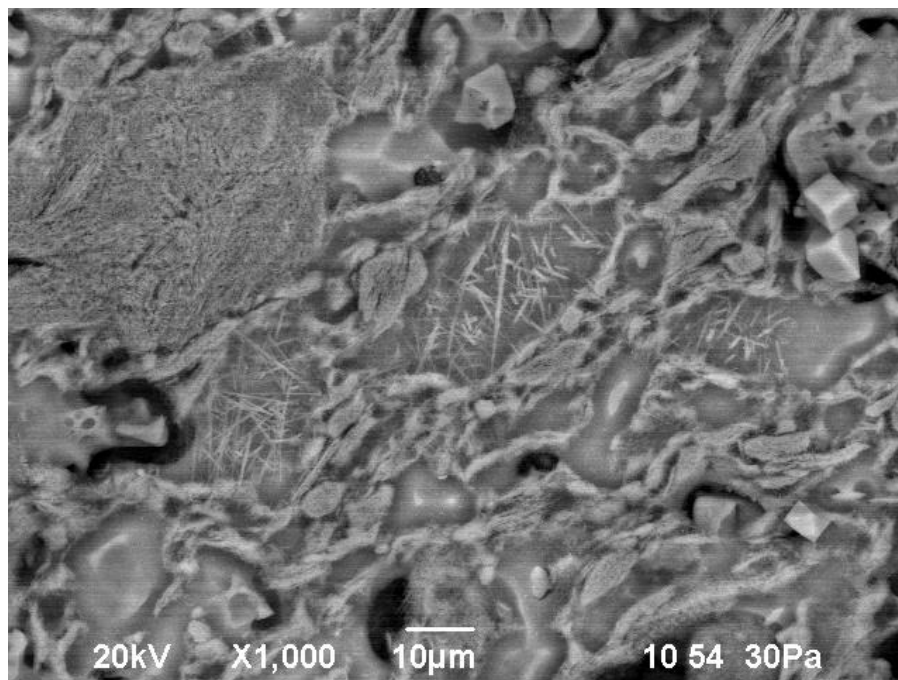
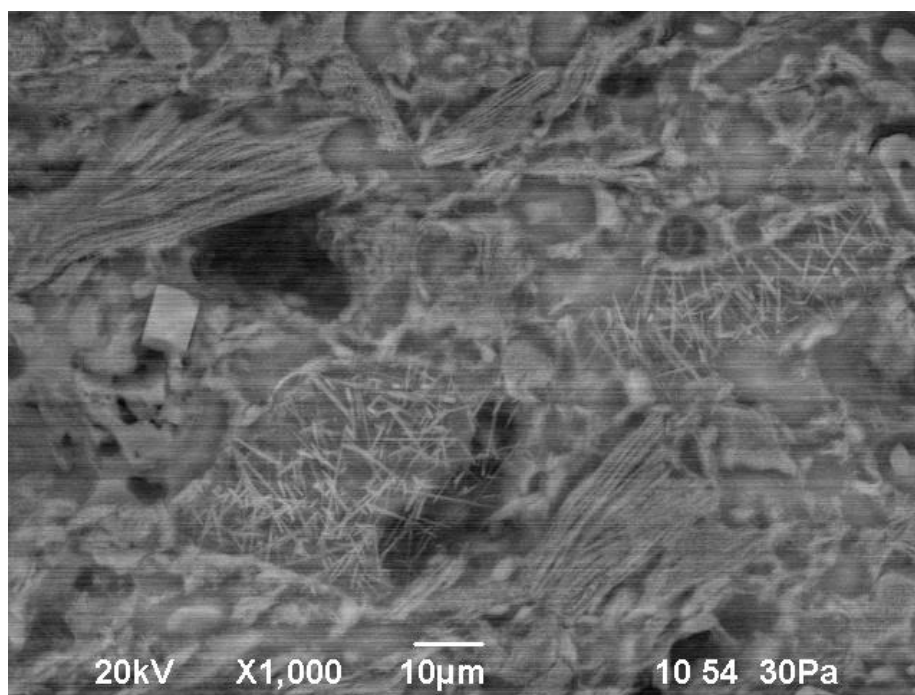
*б) увел. x1000**в) увел. x1000*

Рисунок В4 – Микрофотография керамики, обожженной при 1270 °С из массы с маршаллитом и волластонитом (М4)