

УДК 666.3.022
DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4681
Шифр специальности ВАК: 2.6.14

Эффективная технология изготовления электротехнической керамики из маложелезистых диопсидовых пород

Д.В. Горбачев¹, В.И. Верещагин²✉, Л.О. Роот²

¹ Научно-технологический центр «Быстрая керамика», Россия, г. Липецк

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ vver@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Использование природного диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в производстве керамических диэлектриков реализовано на двух предприятиях Челябинской области в 1985 г. на основе комплексных исследований диопсидовых пород Южного Прибайкалья коллективом кафедры технологии силикатов Томского политехнического университета. Природный диопсид использовался в качестве добавки в шихту электротехнического фарфора. Кроме этого, изготавливались керамические диэлектрики с диопсидовой кристаллической фазой для службы при частотах 10^6 Гц. В настоящее время потребность в керамических диэлектриках в России покрывается за счет импорта. Разработка новых технологий керамических диэлектриков из отечественного сырья является актуальной. **Целью** данного исследования является разработка эффективной технологии керамических диэлектриков с диопсидовой кристаллической фазой из природных маложелезистых диопсидов, включающей получение компактов необожженных изделий литьем водных суспензий композиций непластичных компонентов. **Объектом** исследования является технология керамических диэлектриков с диопсидовой кристаллической фазой, включающая обжиг компактов, сформованных из водных суспензий композиций диопсидового концентрата с перлитом в качестве плавня. **Методы.** Суспензию получали измельчением компонентов в водной среде в шаровой мельнице уралитовыми шарами при влажности 20 ± 2 %. Прочность при сжатии и изгибе, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость образцов определялись по ГОСТ 24409-80, водопоглощение – по ГОСТ 26093-84. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-ЗМ (Буревестник, Россия), анализ структуры – на электронном микроскопе JSM 6000 (Jeol, Япония). **Результаты.** Особенностью предложенной технологии является использование для приготовления суспензии только непластичных компонентов и исключение глинистых компонентов, что позволяет уменьшить влажность отливок и стабилизировать процессы формирования структуры керамики при обжиге. Получен керамический диэлектрик с содержанием диопсида 70 ± 2 мас. % обжигом изделий при $1130\text{--}1150$ °С, сформованных литьем водных суспензий. Прочность при изгибе составила 85–90 МПа при электрической прочности 35–38 кВ/мм².

Ключевые слова: диопсид, перлит, непластичные компоненты, суспензия, керамический диэлектрик

Для цитирования: Горбачев Д.В., Верещагин В.И., Роот Л.О. Эффективная технология изготовления электротехнической керамики из маложелезистых диопсидовых пород // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 8. – С. 29–36. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4681

UDC 666.3.022
DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4681

Efficient technology for manufacturing electrical ceramics from low-iron diopside rocks

D.V. Gorbachev¹, V.I. Vereshchagin²✉, L.O. Root²

¹ Science and technology center “Fast Ceramics”, Lipetsk, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ vver@tpu.ru

Abstract. Relevance. The use of natural diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ in the production of ceramic dielectrics was implemented at two enterprises in the Chelyabinsk region in 1985 on the basis of comprehensive studies of diopside rocks of the Southern Baikal region by the team of the Department of Silicate Technology of Tomsk Polytechnic University. Natural diopside was used as an additive to the charge of electrical porcelain. In addition, ceramic dielectrics with a diopside crystalline phase were manufactured for exploitation at the frequencies of 10^6 Hz. Currently, the need for ceramic dielectrics in Russia is covered by imports. Though, the development of new technologies for ceramic dielectrics from domestic raw materials is relevant. **Aim.** To develop an efficient technology for ceramic dielectrics with a diopside crystalline phase from natural low-iron diopside rocks. This technology includes the production of compacts of unfired products by moulding aqueous suspensions of compositions of nonplastic components. **Object.** The technology of ceramic dielectrics with a diopside crystalline phase, including the firing of compacts formed from aqueous suspensions of diopside concentrate compositions with perlite as flux. **Methods.** The suspension was obtained by grinding the components in an aqueous environment in a ball mill with uralite balls at humidity of $20 \pm 2\%$. Compressive and bending strength, electrical strength, dielectric constant of the samples were determined according to the SS 24409-80, water absorption was measured according to the SS 26093-84. X-ray phase analysis was carried out on a DRON-3M diffractometer (Burevestnik, Russia), structure analysis was implemented on a JSM 6000 electron microscope (Jeol, Japan). **Results.** A distinctive feature of the proposed technology is the use of nonplastic components only to prepare the suspension and the exclusion of clay components. This makes it possible to reduce the humidity of the castings and stabilize the formation of the ceramic structure during firing. The authors have obtained ceramic dielectric with a diopside content of 70 ± 2 wt % by firing products molded at $1130\text{--}1150^\circ\text{C}$. The bending strength reached $85\text{--}90$ MPa with an electrical strength of $35\text{--}38$ kV/mm².

Keywords: diopside, perlite, nonplastic components, suspension, ceramic dielectric

For citation: Gorbachev D.V., Vereshchagin V.I., Root L.O. Efficient technology for manufacturing electrical ceramics from low-iron diopside rocks. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 8, pp. 29–36. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4681

Введение

Результаты геологических (институт земной коры СО РАН) и технологических (Томский политехнический университет) исследований стали основой оценки маложелезистых диопсидовых пород Южного Прибайкалья в качестве сырья для производства различных керамических материалов, включая керамические диэлектрики [1, 2]. Результаты этих исследований стали основанием утверждения запасов Бурутуйского месторождения диопсида (Иркутская область) и открытия карьера для добычи диопсидовых пород. Использование природного диопсида в качестве компонента шихты керамической плитки для внутренней и наружной облицовки зданий, санитарно-технического фаянса, всех видов фарфора обеспечивает значительное улучшение качества изделий по прочности и стойкости к термоударам при снижении температуры обжига [3–17].

Диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) – кальций-магний-пироксен, по диэлектрическим свойствам аналогичен силикатам магния (табл. 1), что определяет возможность изготавливать керамические диэлектрики с диопсидом в качестве кристаллической фазы с использованием природных диопсидсодержащих компонентов. Температура плавления диопсида 1390°C , что значительно ниже температуры плавления магниевого пироксена MgSiO_3 (1557°C).

Добавка 12 ± 2 мас. % диопсидового концентрата в шихту электрофарфора традиционного состава приводит к улучшению характеристик изделий по механической и электрической прочности за счет дополнительного синтеза анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и

кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) при взаимодействии диопсида с глинистыми компонентами. При этом основной кристаллической фазой электрофарфора остается муллит – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [18].

С диопсидовой кристаллической фазой была разработана и изготовлена керамика по спековой технологии для работы при высоких частотах (1 МГц) в качестве аналога стеатитовой керамики с протозенстатитовой модификацией метасиликата магния – MgSiO_3 [19].

Гранулированная масса для получения спека обжигом включает диопсидовый концентрат, углекислый барий и небольшое количество (5,0 % мас.) пластичной беложгущейся глины. Спековая технология керамических изделий является энергозатратной и применяется ограниченно для изготовления диэлектриков в электронной технике [19].

Целью исследования является разработка энергоэффективной технологии керамических диэлектриков с диопсидовой кристаллической фазой массового применения.

Материалы и методы

Учитывая результаты выполненных работ по керамике с диопсидовой кристаллической фазой, в качестве основного компонента керамики был выбран концентрат диопсида Бурутуйского месторождения, а в качестве плавня – перлит Арагацкого месторождения. В качестве добавки, увеличивающей вязкость расплава, использован карбонат бария. Химический состав исходных компонентов представлен в табл. 2.

Таблица 1. Свойства магнезиальных силикатов

Table 1. Properties of magnesium silicates

Название/ Формула Name/ Formula	Модификации Modifications	Плот- ность, ρ, кг/м³ Density, ρ, kg/m³	Температу- ра плавле- ния, °C Fusing temperature, °C	Коэффициент линейного тепло- вого расширения, α·10 ⁻⁶ , K ⁻¹ Coefficient of linear thermal expansion α·10 ⁻⁶ , K ⁻¹	Удельное объемное электро- сопротивление, ρ, Ом/м Specific volumetric electrical resistance, ρ, Ohm/m	Относительная диэлектрическая проницаемость, ε Relative electric permittivity, ε	Источник Reference
Форстерит Forsterite Mg ₂ SiO ₄	Нет No	3220	1890	12,0	10 ⁻¹⁶ –10 ⁻¹⁷ (20 °C)	7	[13, 15, 16, 19]
Энстатит Enstatite MgSiO ₃	Энстатит Enstatite	3220	1557	12,0	10 ⁻¹⁶ –10 ⁻¹⁷ (20 °C)	7	
	Клиноэнстатит Clinoenstatite	3190		10,5			
	Протоэнстатит Protoenstatite	3100		8,1			
Диопсид Diopside CaMgSi ₂ O ₆	Нет No	3250	1390		10 ⁻¹⁶ –10 ⁻¹⁷ (20 °C)	7	

Таблица 2. Химический состав исходных компонентов

Table 2. Chemical composition of the initial components

Компонент Component	Содержание оксидов, мас. % Content of oxides, wt %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	Потери при прокаливании Ignition loss
Диопсидовый концентрат Diopside concentrate	53,41	0,20	0,10	26,21	17,88	0,01	0,04	0,19	–	1,6
Перлит Арагацкий Perlite of Aragats	73,31	13,32	0,73	1,71	0,20	0,15	3,62	3,74	–	4,45
Барий углекислый Barium carbonate	–	–	–	–	–	–	–	–	77,3	22,7

Суспензию получали измельчением компонентов в водной среде в шаровой мельнице уралитовыми шарами до остатка на сите № 0063 0,5 % при влажности 20±2 % [20]. Прочность при сжатии и изгибе, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость образцов определялись по ГОСТ 24409-80, водопоглощение – по ГОСТ 26093-84. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия), анализ структуры – на электронном микроскопе JSM 6000 (Jeol, Япония). Анализ изображений пор керамики проведен с применением универсального программного обеспечения ImageJ-FiJi (модуль «Analyze Particles»).

Результаты и обсуждение

Первоначально исследовалась композиция диопсидового концентрата (70 мас. %) с перлитом в качестве плавня (30 мас. %). Перлит обеспечивает спекание керамического материала за счет расплава. Основными оксидами в перлите являются оксиды кремния, алюминия и щелочных металлов (табл. 2). Предварительно проведен анализ кривых плавкостей в системах R₂O-Al₂O₃-SiO₂, где R пред-

ставлено K и Na, для чего химический состав перлита приведен к трехкомпонентным системам (табл. 3). Расчет кривых плавкостей проводился с использованием диаграмм состояния систем [21] (рис. 1).

Таблица 3. Химический состав перлита, приведенный к системам R₂O-Al₂O₃-SiO₂

Table 3. Chemical composition of perlite modified to R₂O-Al₂O₃-SiO₂ systems

Модельная система оксидов Modular oxide system	Содержание оксидов, мас. % Content of oxides, wt %			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	78,42	15,03	6,55	–
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	78,83	15,11	–	6,06

Для жидкостного спекания керамики необходимо образование при обжиге 30±5 мас. % расплава. В соответствии с вероятной кривой плавкости (рис. 1, кривая 3) при 1100 °C может образоваться 25,5 % расплава, а при 1150 °C – около 27 %, что достаточно для спекания керамического материала.

Это дает основание предположить, что спекание композиции будет завершаться в интервале температур 1100–1150 °С. На рис. 2 представлены зависимости водопоглощения, усадки и прочности керамических образцов от температуры обжига в интервале 900–1200 °С.

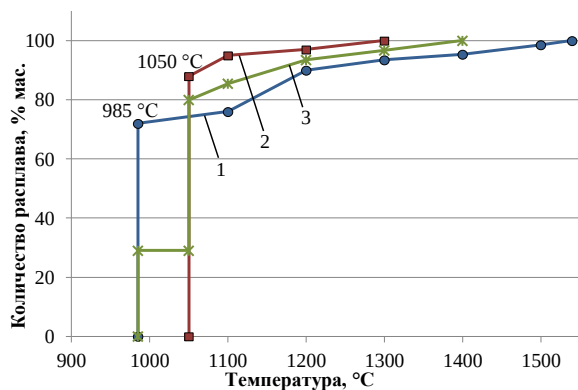


Рис. 1. Равновесные кривые плавкости перлита при пересчете его состава на трехкомпонентные системы: 1 – $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 2 – $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 3 – вероятная кривая плавкости с учетом содержания оксидов калия и натрия

Fig. 1. Equilibrium melting curves of perlite when recalculating compositions for three-component systems: 1 – $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 2 – $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 3 – expectable melting curve as applied to potassium and sodium oxides content

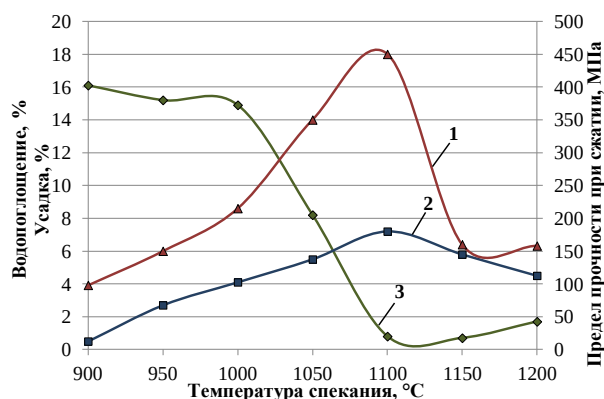


Рис. 2. Зависимости свойств керамического материала на основе композиции: диопсидовый концентрат (70 %), перлит (30 %) от температуры обжига: 1 – предел прочности при сжатии; 2 – усадка; 3 – водопоглощение

Fig. 2. Dependences of the properties of the ceramic material based on the composition: diopside concentrate (70%), perlite (30%) on the firing temperature: 1 – compressive strength; 2 – shrinkage; 3 – water absorption

Анализ зависимостей рис. 2 показывает, что максимальная прочность и усадка, минимальное

водопоглощение имеют образцы керамики после обжига при 1100 °С. После обжига керамики при температурах 1150–1200 °С прочность и усадка уменьшаются, а водопоглощение растет, что связано с увеличением объема и размеров закрытых пор за счет повышения давления в порах при росте температуры выше 1100 °С. Поры видны на микрофотографии керамики после обжига при 1150 °С (рис. 3).

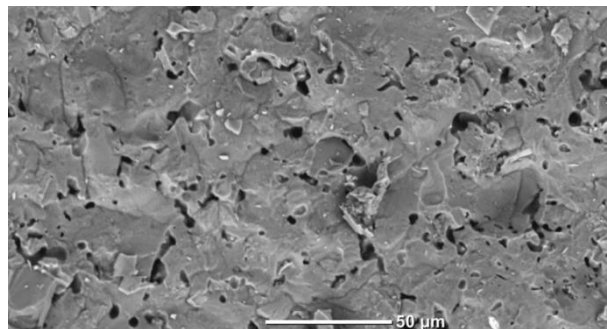


Рис. 3. Микрофотография структуры керамики на основе композиции диопсидового концентрата с перлитом после обжига при 1150 °С

Fig. 3. Microphotography of the ceramic structure based on the composition of diopside concentrate with perlite after firing at 1150 °C

Анализ пористой структуры керамики показывает, что пористость составляет 14,0 %. Более 80 % пор имеют размер в диапазоне 0,1–5,0 мкм. Крупных пор размерами от 10 до 15 мкм менее 4 %. Количество пор размерами в диапазоне 5–10 мкм 12 % (рис. 4).

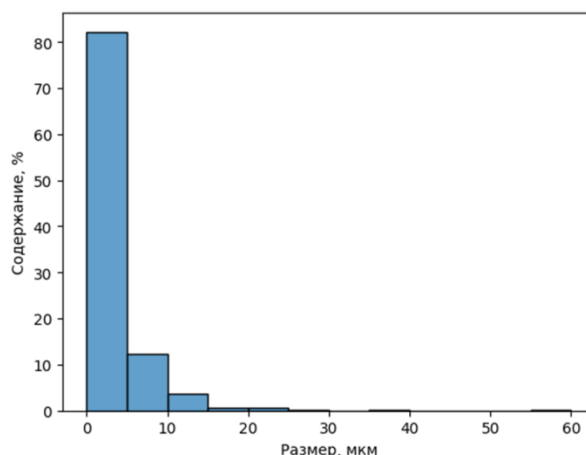


Рис. 4. Распределение пор в структуре керамики на основе композиции диопсидового концентрата с перлитом после обжига при 1150 °С

Fig. 4. Pore distribution in the ceramic structure based on the composition of diopside concentrate with perlite after firing at 1150 °C

До температуры 1100 °С при обжиге керамики поры открытые, поэтому усадка и прочность возрастают, а водопоглощение снижается. Уменьшение размеров закрытых пор возможно при увеличении вязкости расплава, обеспечивающего спекание керамического материала. Для увеличения вязкости силикатных расплавов используют оксиды кремния, бария и силикат циркония [19, 22]. Исследования композиций с различным количеством оксида бария определили его достаточное количество (3,5 мас. %), необходимое для спекания керамики без увеличения размера закрытых пор керамического материала. На рис. 5 представлены зависимости свойств керамики с ВаО от температуры обжига.

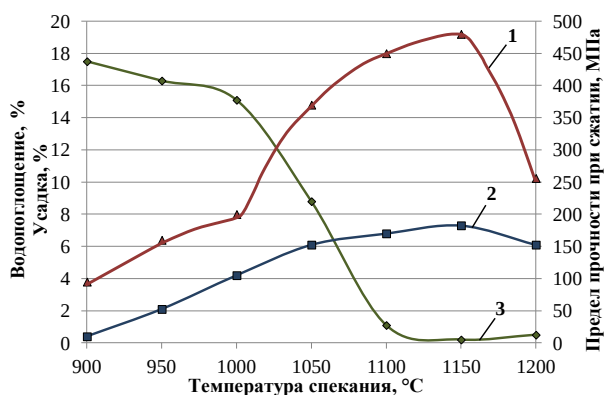


Рис. 5. Зависимости свойств керамического материала на основе композиции из диопсидового концентрата (70 %), перлита (26,5 %), оксида бария (3,5 %) от температуры обжига: 1 – предел прочности при сжатии; 2 – усадка; 3 – водопоглощение

Fig. 5. Dependences of the properties of ceramic material based on the composition of diopside concentrate (70%), perlite (26,5%), barium oxide (3,5%) on the firing temperature: 1 – compressive strength; 2 – shrinkage; 3 – water absorption

Таблица 4. Зависимость температуры спекания диопсидовой керамики от количества расплава (стеклофазы) с добавкой оксида бария

Table 4. Dependence of the sintering temperature of diopside ceramics on the amount of fusion (glass phase) with the addition of barium oxide

Температура спекания, °C Sintering temperature, °C	Фазовый состав керамики Phase composition of ceramics		Количество компонентов стеклофазы Amount of the glass phase components	
	мас. %/wt %			
	Диопсид Diopside	Стеклофаза Glass phase	Перлит Perglite	Оксид бария Barium oxide
1100	70,0	30,0	30,0	0,0
1150	70,5	29,5	26,0	3,5
1150	72,0	28,0	24,5	3,5
1170	73,0	27,0	23,5	3,5
1170	75,0	25,0	21,5	3,5

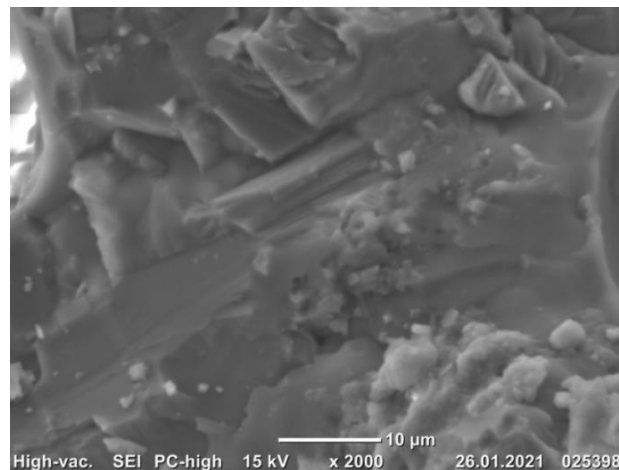


Рис. 6. Микрофотография структуры диопсидовой керамики с добавкой ВаО (3,5 мас. %) после обжига при 1150 °С

Fig. 6. Microphotography of the structure of diopside ceramics with BaO additive (3,5 wt %) after firing at 1150°C

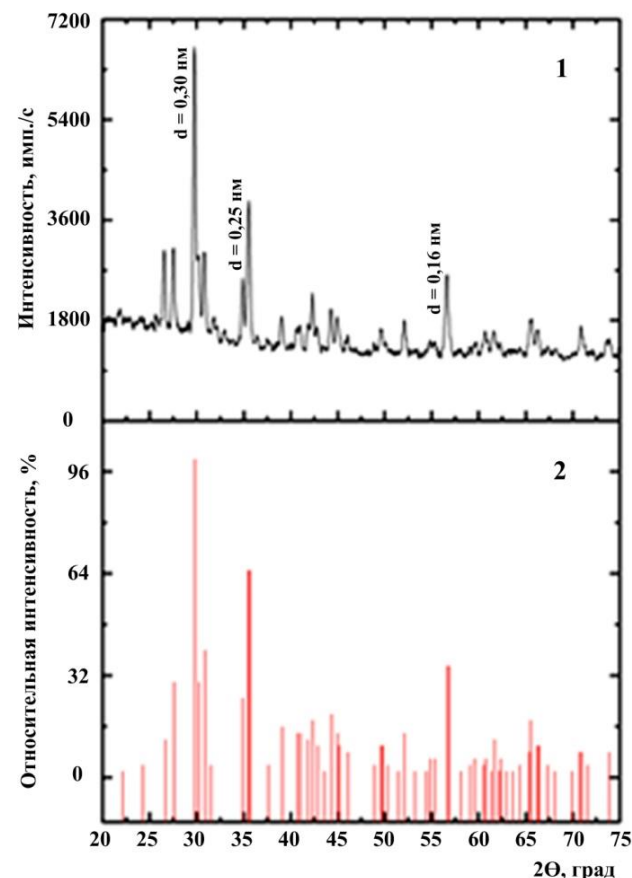


Рис. 7. Рентгенограмма керамики с диопсидовой кристаллической фазой (1), эталонная штрих-диаграмма рентгеновской дифракции диопсида – Ca·Mg·S₂O₆ (2)

Fig. 7. X-ray diffraction data of ceramics with a diopside crystal phase (1), reference line-diagram of X-ray diffraction of diopside – Ca·Mg·S₂O₆ (2)

Из анализа зависимостей рис. 5 следует, что усадка керамики растет до температуры 1150 °С, фиксируется высокая прочность после обжига при температурах 1100–1150 °С, водопоглощение близкое к нулевому после обжига при 1130–1150 °С. Результаты по температурам спекания в зависимости от количества расплава при содержании ВаО 3,5 мас. % приведены в табл. 4. При содержании расплава 30 мас. % нулевое водопоглощение достигается при 1150 °С, а при 25 мас. % – при 1170 °С.

Таблица 5. Характеристики электротехнической керамики, обожженной при 1150 °С, из композиции диопсидового концентрата с перлитом и добавкой оксида бария

Table 5. Characteristics of electrical ceramics fired at 1150°C, from a composition of diopside concentrate with perlite and the addition of barium oxide

Характеристики Characteristics	Диопсидовая электрокерамика Diopside insulation ceramics	Электрофарфор ГОСТ 20419-83 Insulation porcelain SS 20419-83
Водопоглощение Water absorption, %	0,01	< 0,01
Предел прочности при сжатии, МПа Compression resistance, MPa	450–460	–
Предел прочности при изгибе, МПа Flexural strength, MPa	85–90	60
Электрическая прочность при частоте 50 Гц, кВ/мм Dielectric resistance at a frequency of 50 Hz, kV/mm	35–38	25
Диэлектрическая проницаемость Dielectric capacity, ε	6,5	6–7

На микрофотографии керамического материала с добавкой ВаО (рис. 6) зафиксированы отдельные поры размерами не более 2 мкм и удлинено-

призматические кристаллы. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 7) кристаллической фазой керамики является диопсид.

Свойства электротехнической керамики с диопсидовой кристаллической фазой, полученной с использованием водных суспензий при формовании изделий, представлены в табл. 5. Фазовый состав керамики: кристаллическая фаза диопсида ($\text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Si}_2\text{O}_6$) – 70,0 мас. %, стекловидная фаза – 30,0 мас. % (перлит – 26,5 %, ВаО – 3,5 %).

По прочностным и диэлектрическим характеристикам (табл. 5) электротехническая керамика с диопсидовой кристаллической фазой превышает требования ГОСТ на электротехнический фарфор. Электротехнический фарфор на основе каолина с добавкой диопсида (12 мас. %) спекается при 1220 °С [18].

Заключение

Отличительной особенностью предложенной технологии электротехнической керамики на основе диопсида является использование непластичных компонентов при полном отсутствии глинистых, что позволяет измельчать компоненты совместно и отдельно при меньшей влажности суспензий 20±2 % по сравнению с влажностью суспензий с глинистыми компонентами (30–40 %). При этом технология позволяет менять состав и количество стекловидной фазы при постоянном составе кристаллической фазы. Диэлектрические и прочностные свойства керамики, обожженной при 1150 °С, превышают требования ГОСТ 20419-83 на электротехнический фарфор.

Эффективность технологии заключается в исключении операций обезвоживания суспензий с глинистым компонентом на фильтр-прессах до пластичной влажности (25 %), усреднения влажности при вакуумировании пластичной массы и формования изделий из подготовленной пластичной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безжелезистые диопсидовые породы – новый вид минерального сырья / В.И. Верещагин, Л.З. Резницкий, В.М. Вишняков, Е.П. Васильев, Ю.И. Алексеев // Доклады Академии наук СССР. – 1988. – Т. 303. – № 6. – С. 1434–1437.
2. Диопсидовые породы – универсальное сырьё для производства керамических и других силикатных материалов / В.И. Верещагин, Ю.И. Алексеев, В.М. Погребенков, Л.З. Резницкий, Е.П. Васильев, Е.А. Некрасова // Керамическая промышленность. Сер. 5. Аналитический обзор. – Вып. 2. – М.: ВНИИЭСМ, 1990. – 60 с.
3. Меньшикова В.К. Влияние грубодисперсных компонентов на свойства керамического материала // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 10. – С. 8–16.
4. Smedskjaer M.M., Jensen M., Yue Y.-Z. Theoretical calculation and measurement of the hardness of diopside // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – P. 514–518. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02166.x
5. The anorthite–diopside system: structural and devitrification study. P. II: Crystallinity analysis by the Rietveld–RIR method / L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, C. Leonelli, M. Montorsi, A.M. Ferrari, P. Miselli // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Vol. 88. – P. 3131–3136. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00578.x
6. Crystallization behavior and mechanical properties of mica–diopside based glass-ceramics from granite wastes with different SiO_2/MgO ratio / W. Xingtao, T. Xiaokun, P. Xiaojin, S. Chuanxiang, Q. Ya, Y. Yunlong, K. Junfeng // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – Vol. 605. – P. 122185. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122185.
7. Diopside glass-ceramics were fabricated by sintering the powder mixtures of waste glass and kaolin / J. Feng, D. Wu, M. Long, K. Lei, Y. Sun, X. Zhao // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – Iss. 18. – P. 27088–27096. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.020.

8. Abdel-Hameed S.A.M., El-kheshen A.A. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO}$ system from raw materials // *Ceramics International*. – 2003. – Vol. 29. – Iss. 3. – P. 265–269. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00114-1.
9. Choi B.K., Kim E.S. Effects of crystallization behavior on microwave dielectric properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glass-ceramics // *Journal of Korean Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 50. – Iss. 1. – P. 70–74. DOI: 10.4191/kcers.2013.50.1.70.
10. Diopside rocks – raw materials for many purposes / V.I. Vereshchagin, L.Z. Reznitsky, E.P. Vasilev, Yu.I. Alekseev // *Glass and Ceramics*. – 1989. – Vol. 46. – Iss. 2. – P. 32–33.
11. Glasses and glass-ceramics in the CaO--MgO--SiO_2 system: diopside containing compositions – a brief review / D.U. Tulyaganov, K. Dimitriadis, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2023. – Vol. 612. – P. 122351. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122351.
12. Karamanov A., Pelino M. Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28. – Iss. 3. – P. 555–562. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.001.
13. Козару Т.В. Форстеритовая керамика на основе природных кальциймагниевого силикатов // Конструкции из композиционных материалов. Межотраслевой научно-технический журнал. – 2006. – № 4. – С. 109–110.
14. Mielcarek W., Nowak- Woźny D., Prociów K. Correlation between MgSiO_3 phases and mechanical durability of steatite ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Iss. 24. – P. 3817–3821.
15. Аветиков В.Г., Зинько Э.И. Магнезиальная электротехническая керамика: монография. – М.: Энергия, 1973. – 185 с.
16. Выдрик Г.А., Костюков Н.С. Физико- химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. – М.: Энергия, 1971. – 328 с.
17. Меньшикова В.К., Демина Л.Н. Непластичные сырьевые материалы для производства строительной керамики // Строительные материалы и изделия. – 2020. – Т. 3. – № 4. – С. 31–38. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-4-31-38
18. Верещагин В.И., Могилевская Н.В., Горбачев Д.В. Электротехнический фарфор низкотемпературного обжига с добавками диопсида. // *Стекло и керамика*. – 2021 – № 12. – С. 21–27.
19. Diopside based high-frequency ceramics / Yu.I. Alekseev, E.P. Vasilev, V.I. Vereshchagin, L.Z. Reznitsky, P.I. Shatalov // *Glass and Ceramics*. – 1988. – Vol. 44. – Iss. 8. – P. 359–362.
20. Способ приготовления суспензии для литья керамических изделий: пат. № 2751616, Российская Федерация, С1; заявл. 28.08.2020; опубл. 15.07.2021, Бюл. № 20. – 15 с.
21. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева, А.И. Бойкова. – Л.: Наука. 1972. – С. 151–168.
22. Effect of BaO addition on crystallization, microstructure, and properties of diopside- Ca--Tschermak clinopyroxene-based glass-ceramics / A. Goel, D.U. Tulyaganov, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Iss. 90. – P. 2236–2244. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01743.x

Информация об авторах

Дмитрий Валерьевич Горбачев, директор Научно-технологического центра «Быстрая керамика», Россия, 398017, г. Липецк, ул. 9-го Мая, стр. 27и, пом. 1. dv66-52@mail.ru

Владимир Иванович Верещагин, доктор технических наук, профессор-консультант научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vver@tpu.ru

Людмила Олеговна Роот, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. tolbanowa@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6898-5999>

Поступила в редакцию: 03.05.2024

Поступила после рецензирования: 13.05.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Vereshchagin V.I., Reznitsky L.Z., Vishnyakov V.M., Vasilev E.P., Alekseev Yu.I. Iron-free diopside rocks – a new type of mineral raw materials. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1988, vol. 303, no. 6, pp. 1434–1437. (In Russ.)
2. Vereshchagin V.I., Alekseev Yu.I., Pogrebenkov V.M., Reznitsky L.Z., Vasilev E.P., Nekrasova E.A. Diopside rocks – universal raw materials for production of ceramic and other silicate materials. *Ceramic industry. Series 5. Analytical review*. Vol. 2. Moscow, All-Union Scientific Research Institute of Scientific and Technical Information and Construction Materials Industry Publ., 1991, 60 p. (In Russ.)
3. Menshikova V.K. Influence of coarse-dispersed components on the properties of ceramic material. *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*, 2020, no. 10, pp. 8–16. (In Russ.)
4. Smedskjaer M.M., Jensen M., Yue Y.-Z. Theoretical calculation and measurement of the hardness of diopside. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, pp. 514–518. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02166.x
5. Barbieri L., Bondioli F., Lancellotti I., Leonelli C., Montorsi M., Ferrari A.M., Miselli P. The anorthite–diopside system: structural and devitrification study. P. II: Crystallinity analysis by the Rietveld–RIR method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, vol. 88, pp. 3131–3136. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00578.x

6. Xingtao W., Xiaokun T., Xiaojin P., Chuanxiang S., Ya Q., Yunlong Y., Junfeng K. Crystallization behavior and mechanical properties of mica-diopside based glass-ceramics from granite wastes with different SiO₂/MgO ratio. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, vol. 605, pp. 122185. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122185.
7. Feng J., Wu D., Long M., Lei K., Sun Y., Zhao X. Diopside glass-ceramics were fabricated by sintering the powder mixtures of waste glass and kaolin. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, Iss. 18, pp. 27088–27096. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.020.
8. Abdel-Hameed S.A.M., El-kheshen A.A. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO₂–CaO–MgO system from raw materials. *Ceramics International*, 2003, vol. 29, Iss. 3, pp. 265–269. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00114-1.
9. Choi B.K., Kim E.S. Effects of crystallization behavior on microwave dielectric properties of CaMgSi₂O₆ glass-ceramics. *Journal of Korean Ceramic Society*, 2013, vol. 50, Iss. 1, pp. 70–74. DOI: 10.4191/kcers.2013.50.1.70.
10. Vereshchagin V.I., Reznitsky L.Z., Vasilev E.P., Alekseev Yu.I. Diopside rocks – raw materials for many purposes. *Glass and Ceramics*, 1989, vol. 46, Iss. 2, pp. 32–33.
11. Tulyaganov D.U., Dimitriadis K., Agathopoulos S., Fernandes H.R. Glasses and glass-ceramics in the CaO–MgO–SiO₂ system: Diopside containing compositions – A brief review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, vol. 612, pp. 122351. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122351.
12. Karamanov A., Pelino M. Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, Iss. 3, pp. 555–562. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.001.
13. Kozaru T.V. Forsterite ceramics based on natural calcium magnesium silicates. *Constructions from composite materials. Intersectoral scientific and technical journal*, 2006, no. 4, pp. 109–110. (In Russ.)
14. Mielcarek W., Nowak- Woźny D., Prociów K. Correlation between MgSiO₃ phases and mechanical durability of steatite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, Iss. 24, pp. 3817–3821.
15. Avetkov V.G., Zinko E.I. *Magnesian electrotechnical ceramics: monograph*. Moscow, Energiya Publ., 1973. 185 p. (In Russ.)
16. Vydrick G.A., Kostyukov N.S. *Physico-chemical bases of production and operation of electro ceramics*. Moscow, Energiya Publ., 1971. 328 p. (In Russ.)
17. Menshikova V.K., Demina L.N. Non-plastic raw materials for the production of building ceramics. *Building materials and products*, 2020, vol. 3, no. 4, pp. 31–38. (In Russ.) DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-4-31-38
18. Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V. Electrotechnical porcelain of low-temperature firing with diopside additives. *Glass and ceramics*, 2021, no. 12, pp. 21–27. (In Russ.)
19. Alekseev Yu.I., Vasilev E.P., Vereshchagin V.I., Reznitsky L.Z., Shatalov P.I. Diopside based high-frequency ceramics. *Glass and Ceramics*, 1988, vol. 44, Iss. 8, pp. 359–362.
20. Vereshchagin V.I., Gorbachev D.V. *Method of preparation of suspension for casting ceramic products*. Patent RF, no. 2751616, 2021. (In Russ.)
21. Toropov N.A., Barzakovsky V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N., Boikova A.I. *Diagrams of the state of silicate systems. Guide. Issue three. Triple silicate systems*. Leningrad, Nauka Publ., 1972. pp. 151–168. (In Russ.)
22. Goel A., Tulyaganov D.U., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Agathopoulos S., Ferreira J.M.F. Effect of BaO Addition on crystallization, microstructure, and properties of diopside–Ca–Tschermak clinopyroxene-based glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, Iss. 90, pp. 2236–2244. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01743.x

Information about the authors

Dmitry V. Gorbachev, Scientific and Technological Center "Fast ceramics", bld. 27i, room 1, 9 Maya street, Lipetsk, 398017, Russian Federation. dv66-52@mail.ru

Vladimir I. Vereshchagin, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vver@tpu.ru

Liudmila O. Root, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. tolbanowa@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6898-5999>

Received: 03.05.2024

Revised: 13.05.2024

Accepted: 16.05.2024