

*Е. Б. Дайнеко<sup>1</sup>, А. М. Юминов<sup>2</sup>, Н. Ю. Глущенко<sup>1</sup>, О. А. Бурик<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> – Национальный технический университет «ХПИ»,*

*г. Харьков, Украина*

*Caterine@i.ua*

*<sup>2</sup> – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе*

## **К вопросу об использовании пиррофиллитов Украины в производстве технической керамики**

(научные руководители В. В. Зайков, Е. Ю. Федоренко)

Благодаря уникальному сочетанию механических, электрических, теплофизических и биохимических свойств техническая керамика успешно используется в технике и промышленном производстве, в т.ч. в таких узкоспециализированных областях как энергетика и машиностроение, автомобильная и электронная промышленности, производство оборудования и измерительной техники, медицина и промэкология. Области применения и потенциал развития функциональных керамических материалов еще не исследованы до конца, однако более чем 100-летний опыт многочисленных инновационных решений в технологии свидетельствуют о значимости роли технической керамики в создании высоких технологий.

Одним из приоритетных направлений развития керамического материаловедения является разработка и оптимизация композиций, способных обеспечить материалу специальные свойства, при использовании альтернативных природных материалов взамен традиционного (зачастую дефицитного и дорогостоящего) сырья. Предварительными исследованиями авторов в данном направлении установлены геолого-минералогические особенности объектов с пиррофиллитовой минерализацией и проведены аналитические исследования пиррофиллитовых пород Курьяновского и Овручского месторождений (Житомирская обл., Украина) [Дайнеко и др., 2013]. Такой подход позволил научно обосновать составы фарфоровых масс различного функционального назначения с использованием пиррофиллитовых пород. Полученные результаты подтвердили перспективность использования этих материалов для производства электротехнического, санитарно-строительного, химически стойкого фарфора.

Целью настоящих исследований является оптимизация составов фарфоровых масс с учетом особенностей процессов спекания и фазообразования фарфора при пониженной температуре обжига (1150–1200 °С). При исследованиях использовался метод симплекс-решетчатого планирования с использованием плана Шефе [Спирidonov, 1981].

В качестве глинистой составляющей масс использовали беложгущиеся огнеупорные каолинито-гидрослюдистые глины Веселовского месторождения Донецкой обл., положский каолин и черкасский бентонит. Флюсующими компонентами масс стали новогнатовский пегматит (Донецкая обл.) и продукт обогащения лозоватских пегматитов (Кировоградская обл.). В роли отощителя использован кварцевый песок Новоселовского месторождения в Харьковской обл. Исследование влияния на свойства фарфора частичной замены глинистых материалов пиррофиллитами осуществлялось с использованием курьяновских пиррофиллитовых пород (для электрофарфора) и овручских пиррофиллитсодержащих кварцитов (для химически стойкого фарфора). С целью интенсификации спекания в состав масс вводилась модифицирующая до-

бавка доломита, способствующая ускорению образования расплава. Исследования проведены в следующих областях концентраций компонентов, мас. %:

– для электрофарфора: глинистые (глина, каолин) – 35–60, флюсующие (лозоватский пшм) – 15–35, отошающие – 15, пирофиллит курьяновский – 10–25, модификатор – 2;

– для химически стойкого фарфора: глинистые (глина, бентонит) – 32–45, флюсующие (новогатовский пегматит) – 15–30, отошающие – 3, овручский пирофиллитсодержащий кварцит – 23–38, модификатор – 5.

В результате обработки результатов эксперимента установлены зависимости водопоглощения, степени муллитизации и усадки полученных образцов (как свойств, характеризующих степень созревания фарфора) от состава масс. На рисунке 1 представлены полученные зависимости на примере электротехнического фарфора. Изолиниями указаны равные значения свойств на диаграмме «состав-свойство».

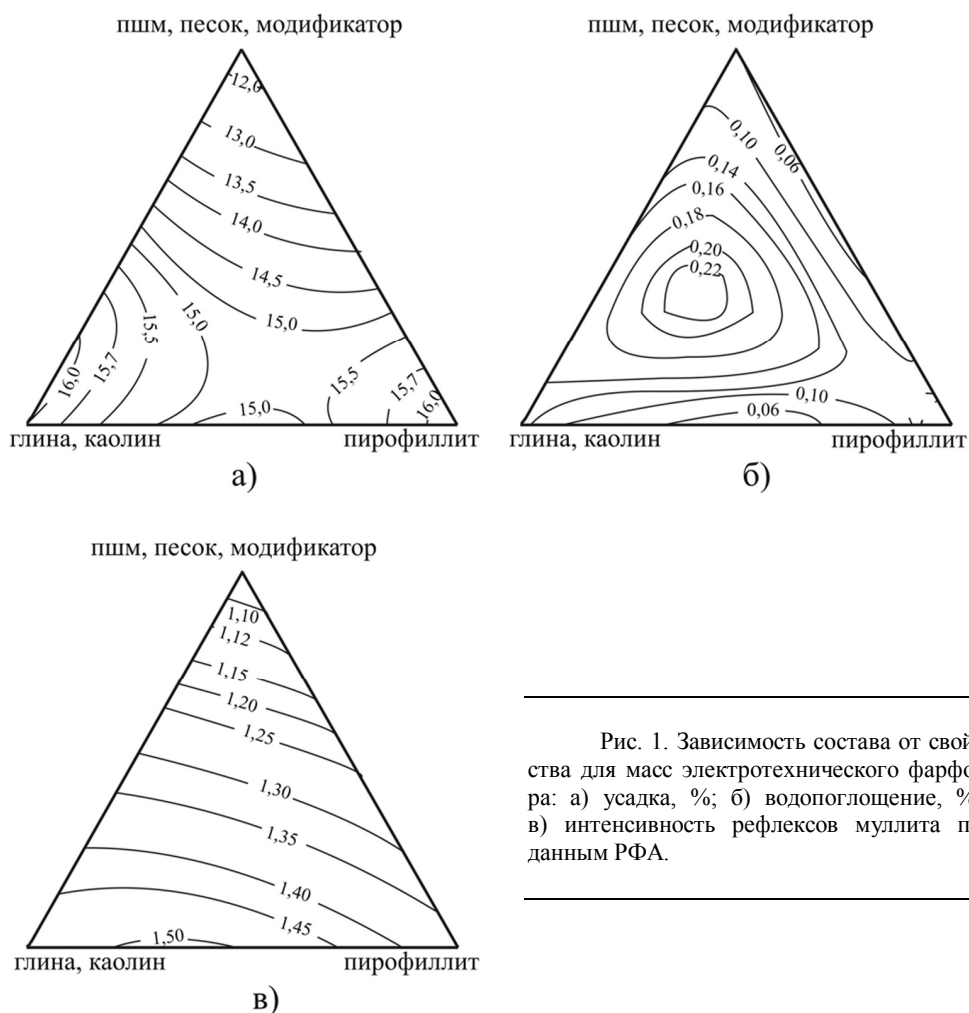


Рис. 1. Зависимость состава от свойства для масс электротехнического фарфора: а) усадка, %; б) водопоглощение, %; в) интенсивность рефлексов муллита по данным РФА.

В результате анализа полученных данных определена область составов масс для получения низкотемпературного электрофарфора, обеспечивающих максимальный уровень спекания и интенсивное формирование муллитовой фазы при температуре обжига изделий 1200 °С. Показано, что оптимальным соотношением сырьевых материалов (при постоянном содержании модификатора и отощителя) является следующее: (глина + каолин) : пшм : пирофиллит = 40 : 27 : 20.

Аналогичное симплекс-планирование проведено для масс химически стойкого фарфора. С использованием полученных данных разработаны составы масс, позволяющие при температуре обжига 1200 °С, получить изделия электротехнического и химически стойкого фарфора с высокими показателями специальных свойств, определяющих функциональность материалов, мас. %:

– электротехнический фарфор: SiO<sub>2</sub> – 68.34, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23.29, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.51, TiO<sub>2</sub> – 0.66, CaO – 1.18, MgO – 0.72, K<sub>2</sub>O – 3.65, Na<sub>2</sub>O – 1.64;

– химически стойкий фарфор: SiO<sub>2</sub> – 62.96, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21.17, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.64, TiO<sub>2</sub> – 0.66, CaO – 1.87, MgO – 1.19, K<sub>2</sub>O – 2.39, Na<sub>2</sub>O – 1.19.

Массы изготавливались путем тонкого мокрого помола до остатка на сите 0.063–1 %. Лабораторные образцы получали шликерным литьем и пластическим способом (после предварительного частичного обезвоживания шликера до влажности 22 %). После сушки образцов до остаточной влажности не более 0.5 % производился обжиг в лабораторной муфельной печи при максимальной температуре 1200 °С с экспозицией 1 час.

Свойства образцов определялись после охлаждения в соответствии с ГОСТами 24409-80 и 9147-80 в лаборатории функциональной керамики НТУ «ХПИ» (г. Харьков) и НИИ высоких напряжений (г. Славянск, Украина). Результаты измерений представлены в таблице. Значения величин тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления получены при напряжении 1 кВ. Измерение удель-

Т а б л и ц а

**Свойства низкотемпературного фарфора**

Свойство	Лабораторный образец	ГОСТ 24409-80
Электротехнический фарфор		
Водопоглощение, %	0.0	0.0
Удельное объемное сопротивление $\rho_v$ , Ом·см (t = 20 °С)	$4 \cdot 10^{14}$	$\geq 10^{13}$
Предел прочности на изгиб, МПа	65	$\geq 60$
Электрическая прочность $E_m$ , кВ·мм <sup>-1</sup> (f = 50 Гц)	28	$\geq 25$
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta \cdot 10^3$ (f = 50 Гц)	12.1	$\leq 25$
Химически стойкий фарфор		
Водопоглощение, %	0.015	$\leq 3.5$
Кислотостойкость (мг/см <sup>2</sup> )	0.002	$\leq 0.04$
Предел прочности на изгиб, МПа	76.30	$\geq 40.0$
Термостойкость (количество теплосмен)	10	$\geq 8$
Общая усадка, %	15.50	–

ного объемного сопротивления осуществлялось на приборе тераомметр ТОММ-01; тангенса угла диэлектрических потерь – мост переменного тока высоковольтный МЭП-БИС; электрической прочности – установка TuR-WPT 0,8/65–GPT 3/80 (руководитель испытательного центра Н. И. Турта).

Результаты свидетельствуют о том, что по всем измеренным показателям разработанный низкотемпературный электротехнический фарфор отвечает требованиям действующего стандарта. По уровню водопоглощения продукты обжига исследуемых масс приближаются к заданным стандартом параметрам. Высокая прочность на изгиб и показатели кислотостойкости (к 20-% HCl) свидетельствуют о достаточной муллитизации материала.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН 3М, НТУ «ХПИ», аналитик К. П. Вернигора) показал, что низкотемпературный фарфор представлен муллитом, кварцем и незначительным количеством стеклофазы (рис. 2а), что позволяет отнести полученный материал к муллито-кремнеземистому фарфору в соответствии с существующей классификацией (группа 110 по ГОСТ 20419-83). В составе химически стойкого фарфора, обожженного при температуре обжига 1200 °С, идентифицированы

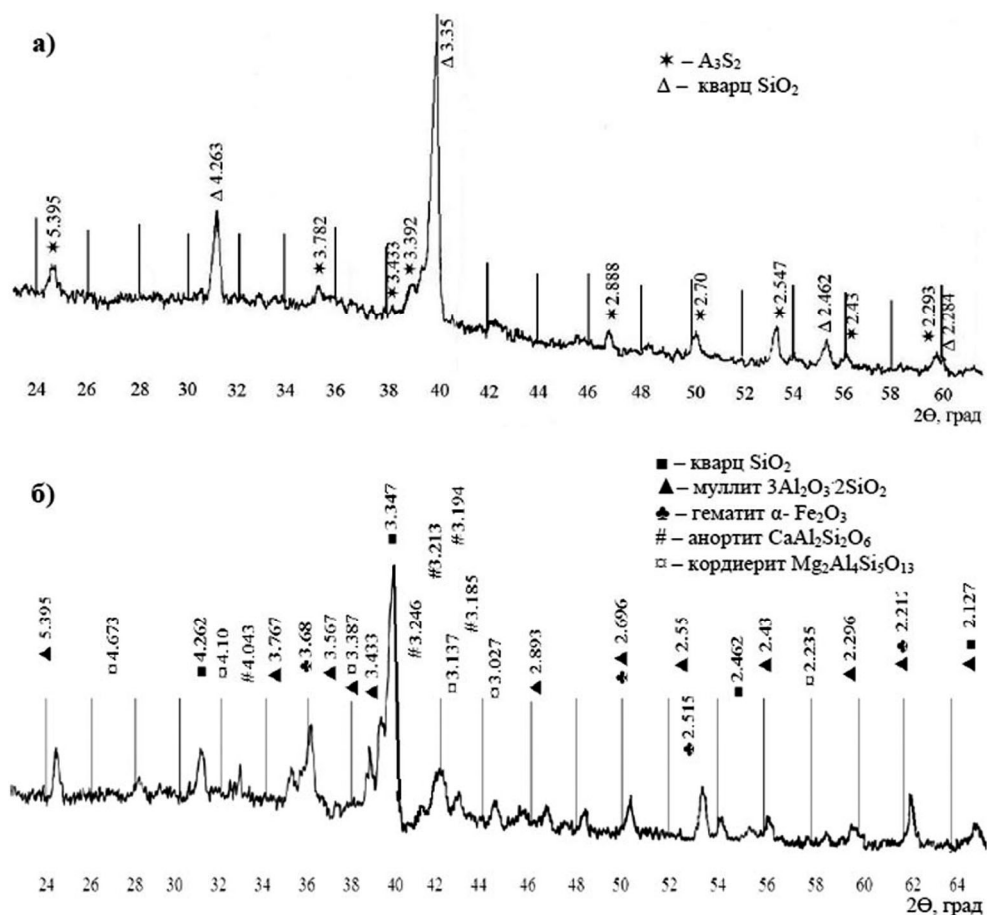


Рис. 2. Рентгенограммы электротехнического (а) и химически стойкого (б) фарфора.

муллит и кордиерит (в случае повышенного содержания доломита в составе масс), сопутствующие гематит и анортит при значительном содержании стеклофазы, армирующей кристаллическую структуру (гало на рентгенограмме) (рис. 2б). Количество остаточного кварца в составе химически стойкого фарфора невелико, что свидетельствует об интенсивном растворении свободного кварца в высокоактивном расплаве.

Таким образом, в результате исследований доказана перспективность использования пиррофиллитовых пород Украины для производства низкотемпературного химически стойкого и электротехнического фарфора. Сохранение комплекса высоких эксплуатационных свойств полученных материалов при снижении температуры обжига изделий на 100–150 °С обеспечивается применением фарфоровых масс с оптимальным соотношением сырьевых компонентов и добавками интенсификаторов спекания и фазообразования. Внедрение результатов разработок в производство позволит существенно (до 25 %) снизить энергозатраты предприятий.

### Литература

*Дайнеко Е. Б., Юминов А. М., Токарев А. Г.* Пиррофиллитсодержащие породы Курьяновского и Овручского месторождений (Украина) как сырье для производства плотноспеченной керамики // *Металлогения древних и современных океанов–2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов.* Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. С. 21–24.

Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний: ГОСТ 24409-80 (2002). [Действует с 1982-01-01]. М.: Межгосударственный стандарт, 1980. 30 с.

Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования: ГОСТ 20419-83 (2002). [Действует с 1985-01-01]. М.: Межгосударственный стандарт, 1983. 8 с.

Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия: ГОСТ 9147-80. [Действует с 1982-01-01]. М.: Межгосударственный стандарт, 1980. 20 с.

*Спирidonov А. А.* Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. М.: Машиностроение, 1981. 489 с.