

*Е. Б. Дайнеко, д-р техн. наук Е. Ю. Федоренко,
Н. Ю. Глуценко, А. В. Борисенко
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Состав и свойства низкотемпературного электротехнического фарфора с использованием курьяновского пирофиллита

Введение

В условиях высокой конкуренции предприятий-производителей и повышенных требований к качеству электротехнической керамики перспективной является разработка энерго-сберегающей технологии изделий на основе нетрадиционного сырья. Это позволит использовать альтернативные материалы в производстве электрофарфора, свойства которого определяются химическим и фазовым составом, микро- и макроструктурой и технологией изготовления [1]. Предыдущие исследования [2] доказали перспективность использования пирофиллитовых пород Чистогоровского месторождения при разработке масс электрофарфора со сниженной температурой обжига. Определение применимости пирофиллитсодержащих материалов Украины в технологии алюмосиликатной керамики является актуальной задачей.

Вышеизложенное определяет как основное направление данной работы разработку масс низкотемпературного электротехнического фарфора при использовании отечественных пирофиллитсодержащих материалов без потери качества, присущего традиционному твердому электрофарфору. Использование отечественного сырья в совокупности со снижением энергозатрат при обжиге изделий обеспечит снижение себестоимости конечного продукта путем снижения производственных энергозатрат, позволит совершенствовать технологический процесс за счет реализации резервов энергосбережения, что будет способствовать стабильной работе отечественных предприятий, выпускающих фарфоровые изделия электротехнического назначения.

Экспериментальная часть

В последнее время внимание производителей тонкой керамики направлено на изучение отечественного сырья, в том числе и нетрадиционного для тонкокерамических технологий, с целью его вовлечения в производство. В данной работе целью исследования явилось изучение возможности использования курьяновского пирофиллита в качестве интенсификатора муллитобразования при низкотемпературном синтезе электрофарфора. Для реализации поставленной цели были определены состав и свойства пирофиллитовых сланцев Курьяновского месторождения (Житомирская обл.), а также определена его роль при формировании муллито-кремнеземистого фарфора с температурой обжига 1200—1250 °С.

Курьяновское месторождение пирофиллитов расположено в области Овручского рифта на северном западе Украинского кристаллического щита и является одним из крупнейших в Украине. В ходе геологической экспедиции на месторождение [3] произведен отбор проб породы, для которых изучены химико-минеральный состав и радиационные свойства. Химический состав пирофиллитсодержащих пород представлен, мас. %: SiO_2 — 61,36; Al_2O_3 — 29,53; Fe_2O_3 — 1,05; TiO_2 — 0,68; CaO — 0,01; MgO — 0,02; K_2O — 0,04; Na_2O — 0,05; п.п.п. — 6,44. Анализ данных свидетельствует о том, что для курьяновских пирофиллитсодержащих пород характерно содержание основных породообразующих оксидов 90 %, а незначительное содержание оксида железа позволяет отнести эти материалы к качественному алюмосиликатному сырью, пригодному для использования в технологии тонкой керамики. По данным петрографического анализа порода представлена тонкочешуйчатыми агрегатами слюдистого материала, пирофиллита и кварца. По результатам рентгенофазового анализа в материале идентифицированы рефлексы пирофиллита ($d \cdot 10^{-10} = 9,21; 4,60; 3,065; 2,556; 2,411; 2,30$ м), серицита ($d \cdot 10^{-10} = 10,02; 5,00; 4,461; 2,989; 2,556; 2,384; 2,00$ м), каолинита ($d \cdot 10^{-10} = 7,16; 4,461; 4,387; 3,569; 2,556; 2,384; 2,00$ м) и кварца ($d \cdot 10^{-10} = 4,25; 3,342; 2,455; 2,282$ м), причем количество рефлексов пирофиллита является преобладающим.

Результаты гамма-спектрометрического исследования образцов (табл. 1) показали, что в составе исследованных образцов идентифицирован ряд природных радионуклидов (ЕРН): ^{40}K (β -, γ -излучатель) и представители радиоактивных семейств ^{226}Ra , ^{232}Th (α -, γ -излучатель). Основной вклад в суммарную

активность исследованных образцов вносят изотопы ^{40}K и ^{232}Th . По величине $C_{\text{эф}}$ исследованные материалы относятся к первому классу радиационной опасности ($C_{\text{эф}} \leq 370$ Бк/кг), что позволяет сделать вывод о возможности их неограниченного использования для производства изделий массового применения [4].

Таблица 1

Результаты гамма-спектрометрического анализа исследуемого пирофиллитового сырья

Материал	Удельные радиоактивности нуклидов, Бк/кг (доля, %)				Сумма удельных активностей, Бк/кг	$C_{\text{эф}}$, Бк/кг	Класс использования
	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	^{132}Cs			
Курьяновские пирофиллитсодержащие породы	187 (40,1)	39,7 (8,5)	229 (48,9)	11,7 (2,5)	467,4	305	1

С использованием дифференциально-термического анализа пробы в интервале температур 20—1050 °С исследованы процессы, сопровождающие термообработку пирофиллитового материала (рис. 1). Установлено, что в интервале температур 500—900 °С наблюдается постепенная деструкция пирофиллита, которая сопровождается удалением химически связанной влаги. При дальнейшем нагревании происходит кристаллизация новой фазы — муллита (с максимумом экзотермического эффекта при 980 °С).

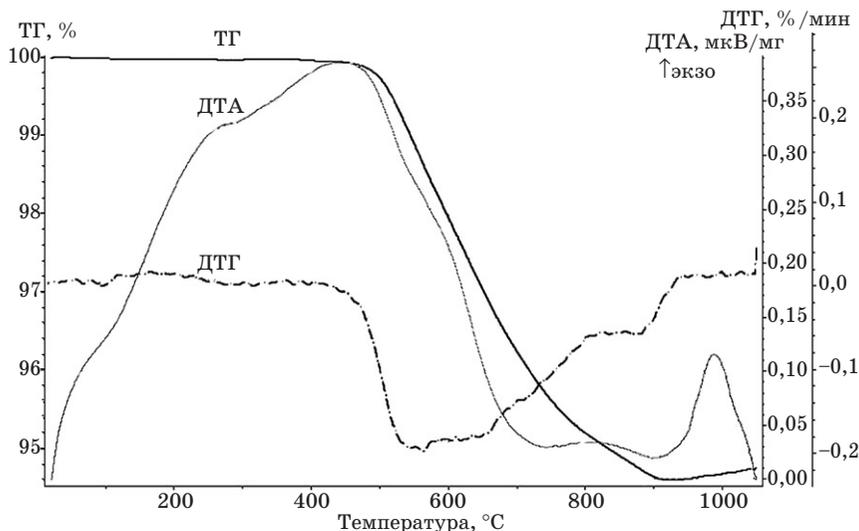
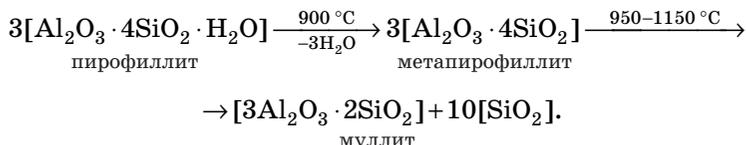


Рис. 1. Термограмма курьяновской пирофиллитсодержащей породы

В продуктах обжига породы при температуре 1200 °С идентифицированы фазы муллита ($d \cdot 10^{-10} = 5,40; 3,438; 3,396; 2,891; 2,701; 2,552; 2,434; 2,298; 2,215; 2,282$ м), кварца ($d \cdot 10^{-10} = 4,26; 3,345; 2,458; 2,282; 2,215; 1,981$ м) и в незначительном количестве кристобаллита ($d \cdot 10^{-10} = 4,091; 2,507$ м).

Вышеуказанные процессы иллюстрирует следующая реакция:



Полученные данные, а также результаты других исследователей свидетельствуют о том, что дегидратация пирофиллита при нагревании не сопровождается столь глубокими изменениями структуры кристаллической решетки, как это имеет место в случае каолинита. Как следствие, формирование муллитовой фазы происходит по прямой схеме (без образования промежуточных фаз) [5; 6].

При проектировании составов масс для получения муллито-кремнеземистого фарфора с температурой обжига 1200 °С использовали метод, позволяющий прогнозировать теоретический состав продуктов термообработки масс при заданной температуре на основе графо-аналитических расчетов в системе фазообразующих оксидов [7]. Были спроектированы массы, в состав которых для обеспечения низкотемпературного спекания вводили модифицирующую добавку (доломит в количестве 2—4 мас. % сверх 100 % на сухое вещество), способную снизить температуру и ускорить образование расплава с оптимальными свойствами (вязкость $10^{4,3+4,5}$ Па·с, поверхностное натяжение 0,28—0,30 Н/м). С целью интенсификации муллитообразования в массы вводили курьяновский пирофиллит в количестве 10 мас. %. В качестве сырьевых материалов использовали каолинито-гидрослюдистую глину Экстра (АОЗТ «Веско»), каолин положский, полевошпатовый концентрат лозоватский, пирофиллит курьяновский, доломит новотроицкий и технический глинозем. Соотношение компонентов глинистые : плавни : отощающие в массах составило 1,58 : 1,42 : 1.

В лабораторных условиях для исследования физико-механических и электрофизических свойств опытных материалов в соответствии с ГОСТ 20419—83 [8] были изготовлены образцы,

технология получения которых отражала особенности промышленного производства: пластичное формование изделий из массы с влажностью 22 %, полученной путем частичного обезвоживания шликера, изготовленного тонким мокрым помолом компонентов сырьевой смеси до остатка на сите № 0063 не более 1,5 %. После сушки до остаточной влажности 1 % образцы обжигали в муфельной печи при максимальной температуре 1200 °С с выдержкой 1,5 ч. На полученных образцах определяли свойства, характеризующие качество электротехнических фарфоровых изделий — водопоглощение, кажущуюся плотность, прочность на сжатие, удельное объемное сопротивление, относительную диэлектрическую проницаемость, электрическую прочность и тангенс угла диэлектрических потерь.

Результаты и их обсуждение

При определении свойств лабораторных образцов использованы методики, регламентированные стандартом ГОСТ 20419—83 для мулито-кремнеземистой группы электротехнических изделий. Значения величин тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления получены при напряжении 1 кВ. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства полученных материалов

Свойства	Шифр образца		Требования ГОСТ 20419—83
	МК-1	МК-2	
Водопоглощение, %	0	0,1	0
Кажущаяся плотность ρ_v , г·см ⁻³	2,85	2,09	≥ 2,3
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ ($f = 50$ Гц)	3,38	2,68	≤ 7
Удельное объемное сопротивление ρ_v , Ом·см ($t = 20$ °С)	$4,01 \cdot 10^{14}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	≥ 10^{13}
Электрическая прочность E_m , кВ·мм ⁻¹ ($f = 50$ Гц)	27,99	27,00	≥ 25
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta \cdot 10^3$ ($f = 50$ Гц)	12,11	12,27	≤ 25
Прочность на сжатие $\sigma_{ст}$, МПа	126,23	63,02	—

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что образцы из массы МК-1 удовлетворяют требованиям к изделиям

мулито-кремнеземистой керамики электротехнического назначения. Образцы, полученные из массы МК-2, также имеют высокие электрофизические свойства, однако по показателям кажущейся плотности, водопоглощения и прочности уступают образцам из массы МК-1. Это может быть объяснено негативным воздействием доломита, избыточное действие которого вызывает разрыхление материала (рис. 2, а). Качественный фазовый состав продуктов обжига исследуемых масс осуществляли с использованием рентгенофазового анализа (рис. 2, б). В составе полученных материалов идентифицированы муллит и кварц. Наличие гало на рентгенограммах свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной стеклофазы.

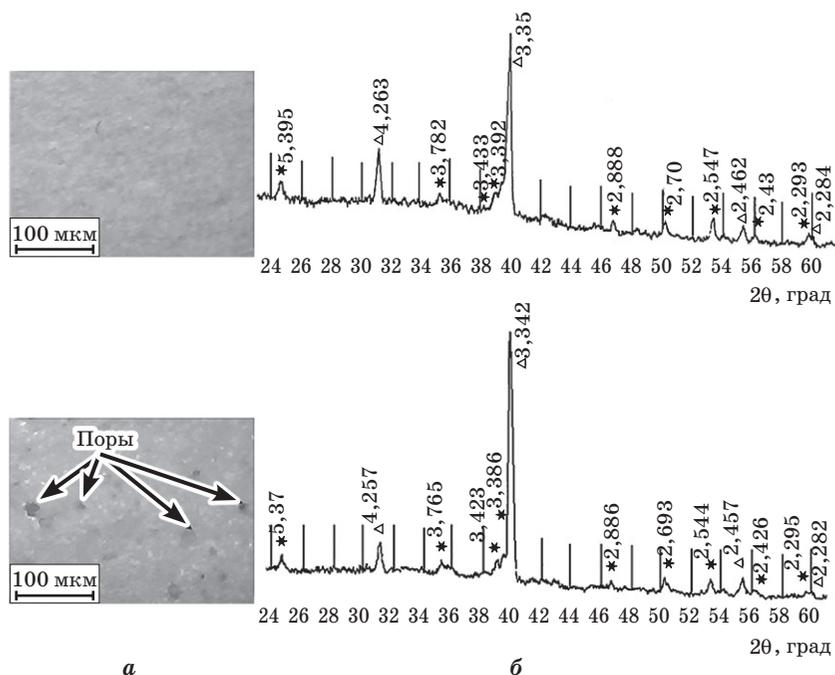


Рис. 2. Структура (а) и фазовый состав (б) продуктов обжига опытных масс:
* — A_3S_2 ; Δ — SiO_2 кварц

Выводы

В результате проведенных исследований установлена возможность и перспективность использования пиррофиллитсодержащих пород Курьяновского месторождения для получения

низкотемпературного электротехнического фарфора муллитокремнеземистого состава.

Разработаны массы, позволяющие получить при 1200 °С плотноспеченный материал с комплексом высоких электрофизических и механических свойств, отвечающий требованиям ГОСТ 20419—83 к электрофарфору. Для низкотемпературного синтеза электрофарфора рекомендуется введение в массы модификатора расплава — доломита (2 мас. % сверх 100 % на сухое вещество) и 10 % пиррофиллита для интенсификации формирования муллитовой фазы.

Библиографический список

1. *Moulson A. J.* Electroceramics. Materials, Properties, Applications / A. J. Moulson, J. M. Herbert. — England : WILEY, 2003. — 557 p.

2. *Федоренко О. Ю.* Електротехнічний фарфор зі зниженою температурою випалу на основі нових видів алюмосилікатної сировини / О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко, А. В. Борисенко // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 261—267.

3. *Дайнеко Е. Б.* Пиррофиллитсодержащие породы Курьяновского и Овручского месторождений (Украина) как сырье для производства плотноспеченной керамики / Е. Б. Дайнеко, А. М. Юминов, А. Г. Токарев // Металлогения древних и современных океанов — 2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов : мат. 19-й науч. молод. школы. — Миасс : Имин УрО РАН, 2012. — С. 21—25.

4. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). — К. : МОЗ, 1997. — 121 с.

5. *Августиник А. И.* Керамика. / А. И. Августиник. — 2-е изд. — Л. : Стройиздат, 1975. — 592 с.

6. Mullite / Edited by Hartmut Schneider and Sridhar Kamarneni // Wiley — Vch Verlag GmbH & Co. KGa A, Weinheim, 2005. — p. 470.

7. *Федоренко О. Ю.* Теоретичні принципи отримання енергоефективних щільноспечених матеріалів / О. Ю. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». — Х. : НТУ «ХПІ», 2012. — № 1. — С. 113—117.

8. Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования : ГОСТ 20419—83. — [Действует с 1985-01-01]. — М. : Министерство пром-сти строительных материалов СССР, 1983. — 12 с. — (Межгосударственный стандарт).

Рецензент к. т. н. Дуников А. В.