УДК 666.593

Канд. техн. наук О. Ю. Федоренко,
К. Б. Дайнеко, А. В. Борисенко
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)

Електротехнічний фарфор зі зниженою температурою випалу на основі нових видів алюмосилікатної сировини

Вступ

Незважаючи на створення нових матеріалів з високими механічними та діелектричними характеристиками, роль фарфору серед галузей електротехніки не тільки не знизилась, а, навпаки, вельми зросла [1]. Це пояснюється високими механічними та хімічними властивостями фарфору [2; 3], а також стійкістю цього матеріалу до агресивних факторів навколишнього середовища.

Для успішного розвитку вітчизняного виробництва електротехнічного фарфору необхідним є впровадження високоефективної технології, застосування сучасних методів дослідження, розширення сировинної бази за рахунок використання раніше не освоєних родовищ тощо. Тому досить важливою є розробка нових фарфорових мас, в яких високовартісні імпортні сировинні матеріали були б частково або повністю замінені доступними алюмосилікатними матеріалами, здатними інтенсифікувати спікання та фазоутворення фарфору.

З цієї точки зору увагу дослідників привертають серицитові та пірофілітові породи [4; 5], оскільки цінність цієї сировини зумовлена високими діелектричними властивостями, завдяки кристалічній структурі основного породоутворюючого мінералу. А наявність в Україні родовищ вказаних матеріалів визначає необхідність вивчення придатності цього виду алюмосилікатної сировини для виробництва електрофарфору зі зниженою температурою синтезу.

Експериментальна частина

Пірофіліт ($Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$, теоретичний склад мінералу, мас. %: Al_2O_3—28,3, SiO_2 — 66,7, H_2O — 5,0) використовують для виготовлення виробів з точними розмірами, в тому числі

ізоляторів та деталей для радіотехніки. При випалі пірофіліт збільшується в об'ємі, компенсуючи, таким чином, усадку інших компонентів маси. Температура випалу залежно від складу пірофіліту та кількості добавок знаходиться в межах 1300—1350 °С. Пірофіліт після термічної обробки утворює щільноспечений міцний черепок, який має білий колір, хімічну стійкість, хороший опір тепловим ударам, низьке термічне розширення, тепло- та електропровідність [6].

Мономінеральні пірофілітові породи в природі не зустрічаються; постійними супутниками пірофіліту є кварц, серицит, іноді польовий шпат, залізисті мінерали, каолініт, хлоритоїди. Великі родовища пірофіліту відомі в США, Канаді, ПАР, Китаї, Бразилії, Японії, Росії, Казахстані, Україні [7].

Серицит характеризується значною електричною міцністю (за товщини пластинки 0,025 мм пробій діелектрика відбувається при 109—132 кВ/мм), незначними діелектричними втратами (за напруги 2000 В і частоти 50 Гц tg δ складає 0,002—0,003), термічною стійкістю (жаростійкість 500—600 °С), хімічною стійкістю, значною міцністю (міцність на стиснення — 4200—5300 кг/см^2, а до розриву — 3340—4840 кг/см^2) [8]. Завдяки особливостям кристалічної будови серицит є чудовим діелектриком, що обумовлює його основну промислову цінність.

Усі відомі в Україні рудопрояви сериците зосереджені в межах Українського щита у трьох районах: Приазовському, Північно-Західному і Рахівському в Закарпатті [6].

Хімічний склад дослідних матеріалів наведено в табл. 1. Аналіз даних свідчить, що для кварц-пірофіліту (Ch-9) та плагіоклаз-серицит (К3-К4) кількість основних оксидів Na_2O, K_2O, Al_2O_3 та SiO_2 змінюється в широких межах. Вміст забарвлюючих оксидів у складі дослідних матеріалів змінюється в межах 0,05—0,47 мас. %.

Таблиця 1

Хімічний склад кварц-пірофілітових (Ch-9) і плагіоклаз-серицитових (К3-К4) порід

Проба	Масова частка, %											
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	в.п.п.
Ch-9	80,35	0,38	15,10	0,05	<0,05	<0,05	0,10	0,12	0,20	0,20	0,09	3,30
К3-К4	44,91	1,50	37,98	0,47	<0,10	<0,01	0,32	<0,01	1,60	8,34	0,10	4,65

Вивчення процесів, що супроводжують термообробку дослідних сировинних матеріалів, проводили з використанням

диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів. Отримані термограми наведені на рис. 1. Аналіз термограм свідчить про те, що в температурному інтервалі 400—800 °С відбувається поступова деструкція пірофіліту, що супроводжується втратою хімічно зв'язаної води; вся конституційно зв'язана вода видаляється до 1000 °С. Продуктом реакції дегідратації з максимумом

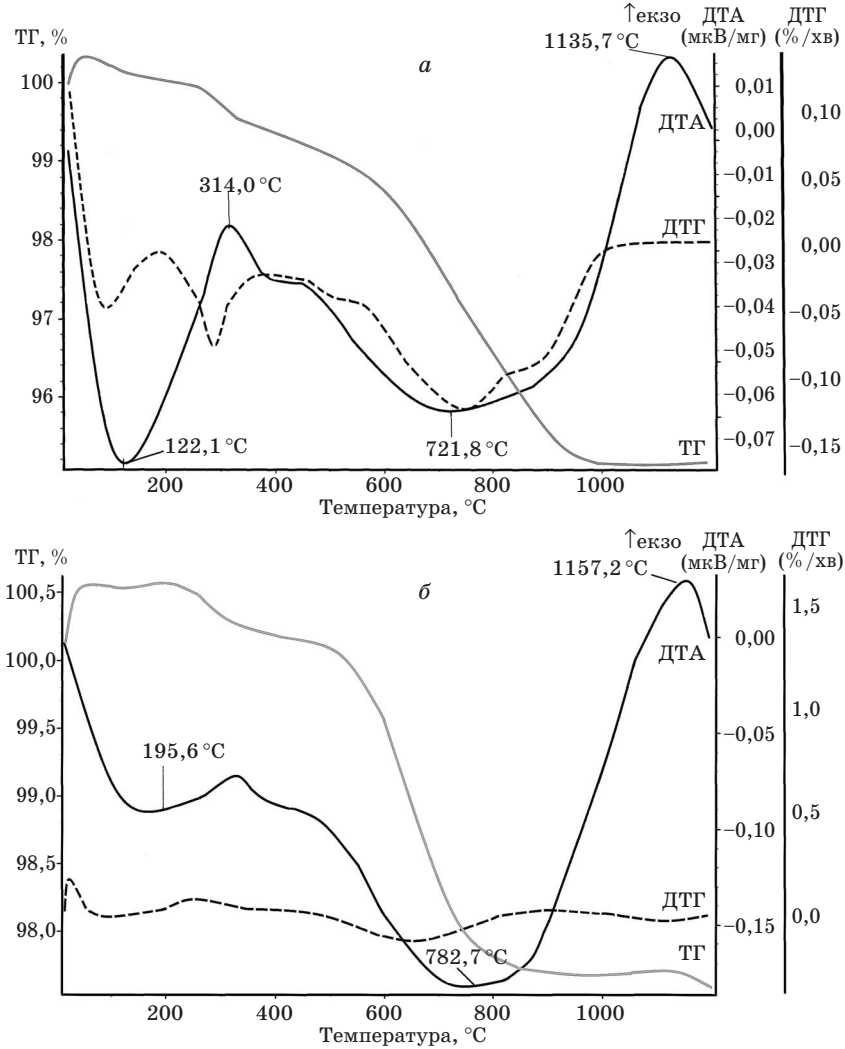


Рис. 1. Термограми кварц-пірофілітового (*а*) та плагіоклаз-серицитового (*б*) матеріалів

за температури 721,8 °С є метапірофіліт. За температури 950 °С з метапірофіліту починає формуватись муліт; другим продуктом реакції є кремнезем у формі кристобаліту, що трансформується при охолодженні в α-кварц. Максимум реакції утворення нової кристалічної фази спостерігається за 1135,7 °С. За даними РФА в матеріалі при цій температурі встановлено утворення муліту (d = 0,2124; 0,2208; 2,293; 0,2428; 0,2544; 0,2696; 0,2888; 0,3392; 0,343; 0,3765; 0,5395 нм).

Під час нагрівання плагіоклаз-серицитового матеріалу мають місце ті самі процеси, які, проте, зміщуються в область більш високих температур. Максимум реакції його дегідратації складає 782,7 °С. В той же час температура, що відповідає максимуму реакції утворення муліту з плагіоклаз-серициту, лише на 20 °С вище від температури кристалізації муліту при термообробці кварц-пірофіліту. Варто відзначити, що наявність водяної пари, утвореної за дегідратації матеріалу, є потужним мінералізуючим фактором.

З метою визначення перспективності нетрадиційних для технології електротехнічного фарфору видів мінеральної сировини в подальшому здійснювалась прогнозна оцінка флюсуючої здатності кварц-пірофілітів (Чистогорівське родовище) та плагіоклаз-серицитів (родовище Степове) за методикою, наведеною в роботі [9], яка дозволяє визначити кількісні та якісні характеристики плавкості матеріалів, а також спрогнозувати властивості розплавів, що утворюються при нагріванні порід до заданої температури. Прогнозні розрахунки електрофізичних властивостей розплавів здійснювали за методикою, запропонованою В. І. Голеусом [10].

Результати фізико-хімічних розрахунків у системах породоутворюючих оксидів дозволяють припустити, що плагіоклаз-серицитова порода має більшу флюсуючу здатність порівняно з кварц-пірофілітом. Кількість розплаву, що утворює плагіоклаз-серицит при 1350 °С, є невеликою і становить 49,83 %. Плагіоклаз-серицит порівняно з кварц-пірофілітом характеризується кращими показниками активності розплаву (0,1427 проти 0,0244 відн. од. при 1250 °С), поверхневого натягу ($275{,}19 \cdot 10^{-3}$ проти $288{,}43 \cdot 10^{-3}$ Н/м) та в'язкості (3,715 проти 4,427 Па·с), проте дещо нижчими показниками діелектричної проникності (9,263 проти 2,971), діелектричних втрат та тангенсу кута діелектричних втрат (0,0105 проти 0,0033). З точки зору електрофізичних властивостей використання Ch-9 є більш прийнятним, ніж К3-К4. Тому в подальшому при розробці складів

мас використовували оптимальне співвідношення цих матеріалів, що дозволило знизити температуру термообробки без погіршення електрофізичних властивостей фарфору.

При проектуванні складів фарфорових мас як основу використовували хімічний склад мулітокремнеземної кераміки. З метою зниження температури формування фарфору використовували модифікуючі добавки, здатні знизити температуру утворення розплаву та поліпшити його реологічні характеристики. У табл. 2 наведено хімічний склад дослідних мас, розрахований з використанням прикладної комп'ютерної програми.

Таблиця 2

Розрахований хімічний склад дослідних мулітокремнеземних мас

Маса	Масова частка, %							
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
МК-1	57,92	0,94	32,18	0,51	0,68	0,98	1,63	5,16
МК-2	56,83	0,92	31,58	0,50	1,38	2,12	1,60	5,06

Як сировинні матеріали використовували: глину «Веско-Екстра», каолін полозький, польовошпатовий концентрат лозуватський, кварц-пірофіліт чистогорівський, плагіоклаз-серицит степовий, доломіт новотроїцький, глинозем технічний.

З метою прогнозування фазового складу продуктів випалу дослідних мас в інтервалі температур 1100—1350 °С проведені термодинамічні розрахунки з урахуванням вмісту фазоутворюючих оксидів у складі композицій, які підтвердили можливість утворення при випалі мас муліту двох складів $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ та кордієриту $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$.

Дослідні зразки виготовляли за технологією, наближеною до промислової: суміші сировинних матеріалів подрібнювали шляхом тонкого мокрого помелу до залишку на ситі № 0063 не більше 1,5 %. Формування зразків відбувалось пластичним методом з маси, вологість якої становила 22 %. Після підв'ялки зразки висушували до залишкової вологості 1 % у сушильній шафі. Випал дослідних зразків здійснювали в муфельній печі за максимальної температури 1200 °С, тривалість витримки становила 1 год. Після охолодження зразків визначали їх властивості, що обумовлюють якість електрофарфору: водопоглинання, лінійну усадку та електрофізичні властивості.

Результати та їх обговорення

У результаті проведених досліджень отримано наступні характеристики лабораторних зразків (табл. 3).

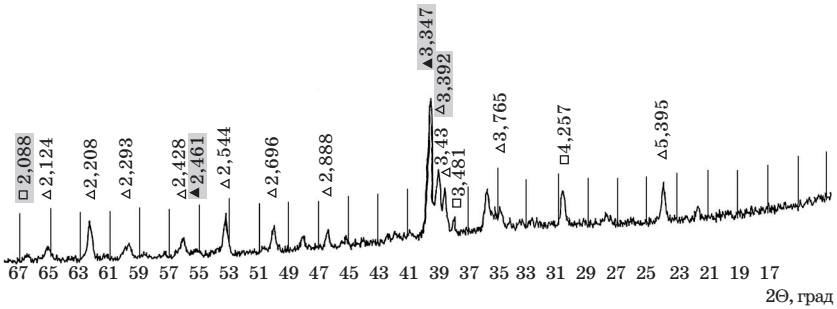
Таблиця 3

Властивості дослідних мас

Шифр маси	Водопоглинання, %	Лінійна усадка, %	Питомий об'ємний електроопір, ρ_V, Ом·м за температури, °С		Питома об'ємна електропровідність, σ_V, Ом·м за температури, °С	
			20	200	20	200
МК-1	0,1	14,9	$6 \cdot 10^8$	$2{,}3 \cdot 10^8$	$0{,}16 \cdot 10^{-8}$	$0{,}43 \cdot 10^{-8}$
МК-2	0,1	14,9	$5 \cdot 10^8$	$8{,}5 \cdot 10^7$	$0{,}2 \cdot 10^{-8}$	$0{,}12 \cdot 10^{-7}$

Аналіз табличних даних свідчить про те, що отримані зразки обох мас за показниками водопоглинання та питомого електроопору відповідають вимогам ГОСТ 20419—83 (2002) до виробів з мулітокремнеземної кераміки електротехнічного призначення (водопоглинання $\leq 0{,}1\,\%$, $\rho_V \geq 10^6$ Ом·м).

З використанням рентгенофазового аналізу досліджено фазовий склад продуктів випалу маси МК-1 як такої, що відрізняється оптимальним рівнем електрофізичних властивостей. Аналіз рентгенограми, поданої на рис. 2, свідчить про те, що в умовах низькотемпературного випалу (при 1200 °С) відбувається формування мулітової фази. Як супутні присутні фази кварцу та корунду. Судячи з розмірів та форми піків на рентгенограмі, новоутворення кристалічного муліту мають недовершену структуру, що пояснюється нерівноважними умовами випалу, порівняно невеликою тривалістю та зниженою температурою термообробки.



△ — A_3S_2; ▲ — SiO_2 кварц; □ — α-Al_2O_3

Рис. 2. Рентгенофазовий аналіз продуктів випалу маси МК-1

Втім, як було показано вище, за своїми властивостями отриманий матеріал відповідає вимогам, що висуваються до мулітокремнеземних керамічних матеріалів електротехнічного призначення.

Висновки

Таким чином, відповідно до поставленої задачі створення електротехнічного фарфору за зниженої температури випалу в результаті проведених експериментальних та теоретичних досліджень з'ясована придатність та перспективність використання у виробництві кварц-пірофілітових та плагіоклаз-серицитових матеріалів. Для отримання низькотемпературного електрофарфору мулітокремнеземного складу рекомендується маса МК-1, яка за температури випалу 1200 °С дозволяє отримати вироби, що задовольняють вимогам ГОСТ 20419—83 (2002) (водопоглинання 0,1 %, електроопір $\rho_V = 10^6$ Ом · мм).

Бібліографічний список

1. *Хорькова Ю.* Анализ внешнеторгового рынка электрических изоляторов в I полугодии 2011 года [Електронний ресурс] / Ю. Хорькова // Рекламно-информационный журн. «Электротехнический рынок» № 5 (41) Сент. — окт. 2011. — Режим доступу: http://market.elec.ru/nomer/38/analiz-vneshnetorgovogo-rynka-elektricheskih-izoly.

2. Достоинства и недостатки различных типов изоляторов для ЛЭП [Електронний ресурс] // Энергетика. Оборудование. Документация. — Режим доступу: http://forca.ru/stati/vl/dostoinstva-i-nedostatki-razlichnyh-tipov-izolyatorov-dlya-lep.html.

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

4. *Абдрахимов В. З.* Пирофиллит как сырье для керамической промышленности / В. З. Абдрахимов // Пром-сть строит. материалов. Сер. 5. Керамическая пром-сть : Информ. сб. Отеч. опыт. — М. : ВНИИЭСМ, 1989. — Вып. 3. — С. 7—8.

5. *Колышкина Н. В.* Кварц-серицитовые сланцы — сырье для производства санитарных изделий / Н. В. Колышкина // Стекло и керамика. — 1987. — № 11. — С. 20—21.

6. Пирофиллит Урала — новое огнеупорное и керамическое сырье России / В. А. Перепелицын, Ю. Е. Пивинский, А. Д. Буравов,С.И. [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 20—23.

7. Металічні і неметалічні корисні копалини України : у 2 т. / Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін [та ін.]. — К.; Львів : Центр Європи, 2006. — Т. 2 : Неметалічні корисні копалини. — 552 с.

8. Неметалічні корисні копалини України : підручник / В. А. Михайлов, Г. Ф. Виноградов, М. В. Курило [та ін.]. — К. : ВЦ «Київ. ун-т», 2007. — 503 с.

9. *Федоренко О. Ю.* Прогнозна оцінка флюсуючої здатності сировини для використання в технології клінкерних виробів / О. Ю. Федоренко // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». — 2007. — № 8. — С. 107—115.

10. *Голеус В. И.* Расчет диэлектрических свойств боросиликатных стекол / В. И. Голеус, Т. В. Шульга // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 1. — С. 149—153.

Рецензент к. т. н. Чаплянко С. В.