

ISBN: 978-93-90855-45-4

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE COMPOSITIONS AND ENERGY-RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR OBTAINING ELECTROCERAMIC COMPOSITE MATERIALS

**Authored by
Tuichieva Makhliyo Obidkhon Qizi**



**Published by
Novateur Publication**
466, Sadashiv Peth, M.S.India-411030

На правах рукописи
УДК 621.315.612.3

ТУЙЧИЕВА МАХЛИЁ ОБИДХОН КИЗИ

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ И ЭНЕРГО-
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

ТАШКЕНТ – 2022



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава I СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	12
§ 1.1 Состояние и физико-химические аспекты получения магнезиально-стеатитовых электрокерамических материалов.....	12
§ 1.2 Факторы, влияющие на свойства стеатитовых электро - керамических материалов и пути их улучшения.....	18
§ 1.3 О возможности получения магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиций на основе местного сырья и кремнеземсодержащих отходов.....	23
§ 1.4 Выводы по первой главе.....	31
Глава II ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	33
§ 2.1 Выбор и обоснование объекта исследований.....	33
§ 2.2 Методика изготовления опытных масс и образцов.....	34
§ 2.3 Методика исследования физико-механических свойств опытных образцов.....	34
§ 2.4 Методика исследования кинетики спекания, фазового состава и структуры опытных образцов.....	36
§ 2.5 Выводы по второй главе.....	37
Глава III ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО –МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЗБЕКИСТАНА.....	39
§ 3.1 Исследование химико-минералогического состава и свойства талька Каракалпакстана.....	39
§ 3.2 Исследование процессов, происходящих при нагревании талька Каракалпакии.....	42
§ 3.3 Исследование химико-минералогического состава и свойства бентонита	46
§ 3.4 Исследование процессов, происходящих при нагревании бентонита	55
§ 3.5 Характеристика кремнеземсодержащего отхода промышленности.....	58
§ 3.6 Выводы по третьей главе.....	61
Глава IV РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ МАГНЕЗИАЛЬНО-СТЕАТИТОВОЙ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ	

	МЕСТНОГО СЫРЬЯ.....	63
§ 4.1	Разработка состава масс магнезиально-стеатитовых керамических композиционных материалов на основе талька, бентонита и кремнеземсодержащего отхода промышленности	63
§ 4.2	Исследование фазового состава опытных образцов, полученных из разработанных электрокерамических композиционных материалов, обожженных при различных температурах.....	65
§ 4.3	Исследование процесса спекаемости магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов.....	73
§ 4.4	Исследование влияния фазового состава на диэлектрические свойства разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов.....	79
§ 4.5	Исследование влияния температуры на диэлектрические свойства магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов.....	81
§ 4.6	Выводы по четвертой главе.....	92
Глава V	РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-СТЕАТИТОВЫХ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ.....	93
§ 5.1	Разработка энерго-ресурсосберегающей технологии получения созданных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов.....	93
§ 5.2	Опытно-производственное апробирование разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов.....	95
§ 5.3	Технико-экономическая эффективность разработанных магнезиально-стеатитовых композиционных электрокерамических материалов	97
§ 5.4	Выводы по пятой главе.....	100
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	102
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	113

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. $\sigma_{и}$ - механическая прочность при изгибе, МПа;
2. γ - плотность, г/см³;
3. В - водопоглощения, % ;
4. d - диаметр, мм;
5. L - огневая усадка, %
6. ε - диэлектрическая проницаемость;
7. ρ_v - удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см;
8. $\text{tg}\delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь, $\cdot 10^{-4}$;
9. $E_{пр}$ - электрическая прочность, кВ/мм;
10. КМС – коэффициент молекулярного соотношения;
11. ТКЛР – температурный коэффициент термического расширения;
12. N_o , N_e , N_p , N_g - показатели светопреломления.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире композиционные электрокерамические материалы широко применяются в энергетической, нефтехимической, металлургической, машиностроении и других отраслях промышленности. В связи с этим, развитие электрокерамической отрасли промышленности в мире имеет особое экономическое значение, и спрос на композиционные электрокерамические материалы, используемые в электротехнике, интенсивно растет. В этом аспекте разработка эффективных составов и энерго-ресурсосберегающих технологий получения электрокерамических материалов для изоляции рабочих органов электромашин и механизмов имеет важное значение.

Во всем мире ведутся научно-исследовательские работы по разработке изоляционных электрокерамических материалов электротехнического назначения с высокими физико-механическими и электрофизическими свойствами, химико-минералогическим составом, обладающих высокочастотными-нагрузочными изоляционными свойствами. В этом аспекте создание методов получения эффективных составов изоляционных электрокерамических материалов и стеатитовых электрокерамических композиционных материалов и изделий из них, разработка энерго-ресурсосберегающей технологии и совершенствование существующих технологий имеют большое значение.

В республике проводится ряд мероприятий в области создания и производства электрохимических композиционных материалов для электротехнической промышленности и достигнуты определенные результаты. В программе Стратегических действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан отмечены важные задачи по «....стимулированию научно-исследовательской и инновационной деятельности, созданию эффективных механизмов внедрения

инновационных достижений в практику»¹. В связи с этим научные исследования, направленные на разработку электрокерамических композиционных материалов с высокими электрофизическими и физико-механическими свойствами представляет особое значение.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан: от 7 февраля 2017 г. №УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениях от 25 октября 2018 г. №ПП-3983 «О мерах по развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», от 24 августа 2019 г. №ПП-6079 «Цифровой Узбекистан-2030», а также в других нормативно-правовых документах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблем. В мировой практике по разработке в области керамических и электрокерамических материалов внесли определенный вклад следующие ученые, как Г.Н. Масленникова, А.И. Августиник, Х.О. Гевоян, И.А. Булавин, П.П. Будников, Ф.Я. Харитонов, Н.С. Костюков, Н. Schnelder, А.К. Chakravorty, W.C. Weil, К.Х. Schuller, В. Этиль, Е.Ф. Полукэктова, Г.А. Выдрик, И.Х. Мороз, Ж.А. Выдрина, V. Vouillement, В.И. Верещагин, С.Е. Берецева, С.А. Суворов, Ito Akio, J.J. Blanc, С. Roumezi, А.Э. Энглунд, Н.Н. Murray, В.А. Карманов, В.П. Паничев, Ф.Х. Таджиев, Н.А. Сирожиддинов, А.Х. Исмаилов, А.П. Эркаходжаева, И. Азимов, Р.И. Абдуллаева, А.М. Эминов и других.

Исходя из анализа существующих работ необходимо отметить, что исследования по изучению электрофизических и других эксплуатационных

² Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

свойств при получении производств стеатитовых электрокерамических материалов и изделий из них ведутся не в полном объеме. Это создает необходимость изыскания новых видов сырьевых материалов и исследования возможности их применения в производстве электротехнической керамики, в том числе в производстве изделий – изоляторов. Наиболее эффективной, на наш взгляд, является разработка стеатитовых электрокерамических композиций путем их модифицирования введением активированной основы и получение на этой основе электроизоляционных материалов с высокими керамико-технологическими и диэлектрическими свойствами. Решению этой проблемы и посвящена настоящая диссертационная работа.

Связь диссертационного исследования с научно-исследовательскими планами работ научно-исследовательского учреждения, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ в государственном унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета имени И.Каримова по теме: №ИОТ-2015-7-6 «Освоение эффективной технологии получения композиционных электрокерамических материалов на основе местного и вторичного сырья».

Цель исследования является разработка эффективных составов и энерго-ресурсосберегающей технологии получения электрокерамических композиционных материалов.

Задачи исследований: изучение химико-минералогического состава, технологических свойств, процессов фазовых изменений при нагревании сырьевых материалов;

разработка составов и изучение керамико-технологических и диэлектрических свойств масс и образцов стеатитовых электрокерамических масс на основе местного сырья и отходов производства;

определение фазового состава, особенностей микроструктуры, установление механизма процесса фазообразования в зависимости от

температуры обжига стеатитовой электрокерамической композиции на основе местного сырья и отходов производства;

исследование влияния фазового состава на керамико-технологические и диэлектрические свойства и разработка эффективных составов магнезиально-стеатитовой электрокерамической композиции;

разработка эффективной технологии производства стеатитовой электрокерамической композиции на основе местного сырья и кремнеземсодержащего отхода производства и опытно-производственная их апробация.

Объектами исследования являются: Султануиздагский тальк Каракалпакии, Каттакурганский бентонит, Ангренский каолин –АКС-30 и кремнеземсодержащие отходы рисоперерабатывающей промышленности.

Предмет исследования является разработка эффективных составов масс магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов на основе местного сырья и отходов производства, исследование химико-минералогических, гранулометрических составов сырья, их физико-химических и технологических свойств, керамико-технологических и диэлектрических свойств магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов и разработка энергосберегающей технологии их получения.

Методы исследования. В диссертационной работе применены современные физико-химические методы анализа, в том числе, рентгенофазовый анализ (РФА), петрографический, электронно-микроскопический, дифференциально-термический анализы и другие стандартные методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлен химико-минералогический состав талька Каракалпакстана и установлен механизм фазовых превращений при обжиге талька, а также выявлено образование протоэнстатита в процессе его обжига;

установлены химико-минералогический состав и технологические свойства бентонита Каттакурганского месторождения и выявлен состав исследуемого бентонита, состоящий из монтмориллонита, гидрослюда, каолинита;

разработаны оптимальные составы стеатитовых электрокерамических композиций с улучшенными физико-химическими и технологическими свойствами, имеющие пониженную температуру обжига;

выявлены особенности формирования микроструктуры и фазового состава стеатитовых электрокерамических композиционных материалов;

установлен механизм влияния стекловидной фазы на диэлектрические свойства магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов;

разработана технология и технологический регламент производства стеатитовых композиционных электрокерамических материалов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан оптимальный состав стеатитовых электрокерамических композиционных материалов на основе отечественного сырья и отходов рисово-перерабатывающей промышленности;

обоснованы перспективы использования местного сырья для производства электрокерамических изделий, физико-механические свойства которых улучшены за счет низкой температуры обжига;

установлено, что использование местного сырья: талька, бентонита, отходов рисового кремнезема в составе стеатитовой электрокерамической композиции позволяет снизить температуру обжига на 50⁰С по сравнению с нормативной, что обеспечивает экономию топливно-энергетических ресурсов и удешевление готового продукта.

Достоверность полученных результатов обоснована совокупностью использованных физико-химических (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, оптическая микроскопия и

химический анализ) методов анализа, а также структурными и технологическими исследованиями характеристик компонентов композиции.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость полученных результатов исследования заключается в том, что путем установления механизма формирования микроструктуры и фазового состава магнезиально-стеатитового электрокерамического материала на основе местных сырьевых материалов и кремнеземсодержащего отхода производства разработаны эффективные составы электрокерамических композиционных материалов.

Практическая значимость исследований заключается в том, что обоснована перспектива использования местного сырья при создании композиционных электрокерамических изделий с высокими электроизоляционными качественными показателями при пониженных температурах обжига и их применение в электросетях, электротехнике и энергетике.

Внедрение результатов исследования. На основе проведенных научных исследований по разработке эффективных составов и энерго-ресурсосберегающей технологии получения электрокерамических композиционных материалов получены следующие результаты:

разработанные эффективные составы магнезиально-стеатитовых композиционных электрокерамических материалов были внедрены в НПО «РМиТС» АО «Алмалыкский ГМК» (справка АО «Алмалыкский ГМК» ХА-009605 от 24 ноября 2021 г.). В результате, появилась возможность расширить сырьевую базу отрасли по электрокерамическим материалам;

эффективная энергосберегающая технология получения магнезиально-стеатитовых композиционных электрокерамических материалов внедрены в НПО «РМиТС» АО «Алмалыкский ГМК» (справка АО «Алмалыкский ГМК» ХА-009605 от 24 ноября 2021 г.). В результате, были получены электрокерамические изделия с улучшенными физико-механическими и электроизоляционными свойствами.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования оглашены на 2 республиканских научно-технических и 2 международных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 10 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 3 статьи в республиканских и 3 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 113 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений.

Глава I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

§ 1.1. Состояние и физико-химические аспекты получения магнетиально-статитовых электрокерамических материалов

Электроизоляционные материалы используются в различных отраслях промышленности в особенных условиях. Поэтому к ним предъявляют весьма жесткие требования в отношении электрофизических, термомеханических и других свойств, обеспечивающих надежность и долговечность электрических машин и аппаратов.

Среди электроизоляционных материалов наиболее широкое применение получил электротехнический фарфор [2; с.14-21, 3; с.29-30.].

Линейные подвесные фарфоровые изоляторы работают на высоковольтных воздушных линиях электропередачи и подвергаются различным физико-химическим воздействиям, которые могут привести к необратимым изменениям. Опорные изоляторы для внутренних установок должны работать при температурах 45-60⁰С при влажности воздуха не выше 85%. Проходные армированные изоляторы внутренней установки должны работать при температуре окружающей среды выше 35⁰С, они не должны содержать химические примеси, вызывающие разрушение фарфора, глазури и арматуры. При увеличении содержания влаги ухудшаются разрядные характеристики изоляторов.

Повышенная температура и влажность могут привести к выщелачиванию глазурных покрытий, развитию на их поверхности плесени и др.

Солевые отложения при влажном морском климате и загрязненной атмосфере могут вызвать не только снижение разрядных характеристик изолятора, но и химическое взаимодействие с его поверхностью. Во многих случаях фарфор не может обеспечить полностью все требования к изоляторам различного назначения. Для этого существуют различные

электрокерамические материалы, такие как высокоглиноземистые, стеатитовые, форстеритовые, кордиеритовые, литийсодержащие, цельзиановые и многие другие. Высокоглиноземистые материалы обладают высокими показателями диэлектрических, механических, термохимических свойств. Поэтому из них изготавливают аппаратные изоляторы, изоляторы автосвечей зажигания, герметизированные конструкции, низковольтные и высоковольтные конденсаторы, проходные изоляторы, работающие при высоких температурах, в вакууме, в агрессивных средах и другие.

Цирконовая керамика характеризуется высокой огнеупорностью, низким температурным коэффициентом линейных расширений, высокой стойкостью к термоударам и коррозионной стойкостью по отношению к кислым реагентам, расплавленным шлакам и стеклам. Поэтому цирконовая керамика находит применение в различных отраслях техники.

В области техники, где требуется высокая стойкость к термоударам одновременно с высокой механической прочностью, используется цельзиановая керамика.

Расширение и ужесточение требований к электрокерамическим материалам привело к разработке ряда новых керамических материалов, обладающих специальными свойствами. Среди разнообразных видов технической керамики широкое применение получили электротехнические магнезиальные материалы: стеатитовые, форстеритовые, кордиеритовые, материалы из чистой окиси магния. Они отличаются друг от друга наличием в их составе окиси магния: в стеатитовой керамике – до 20-35%, в форстеритовой - 40-50%, в кордиеритовой - 5-15% и магнезиальной - 97-100%.

По величине диэлектрических потерь, электрической и механической прочности стеатитовая керамика превосходит высоковольтный электротехнический фарфор, поэтому из них изготавливают антенные и опорные изоляторы, изоляторы для резисторов ламповых генераторов [4; с.23-25.].

Стеатитовая керамика применяется в электронной и в вакуумной технике и для получения высоковольтных изоляторов.

В производстве разнообразных керамических материалов существуют определенные задачи. С одной, стороны научно-технический прогресс ставит все более сложные задачи и предъявляет повышенные требования к техническим свойствам, внешнему виду изделий, а с другой стороны ощущается влияния ряда неблагоприятных факторов, таких как нехватка высококачественного сырья, энергии, топлива, резкий рост их стоимости и др. Эти факторы затрудняют выполнение поставленных задач, диктуют необходимость поиска путей решения возникающих проблем, для решения которых необходимо:

- поиск новых месторождений традиционного природного сырья;
- обогащение и облагораживание некондиционного сырья в целях улучшения его свойств;
- использование отходов других производств;
- улучшение качества сырья за счет его подготовки и переработки;
- механизация и автоматизация производственных процессов;
- оптимизация производственных процессов;
- ускорение и сокращение процессов сушки и обжига;
- снижение температуры обжига за счет использования составов, спекающихся при пониженных температурах;
- значительное повышение уровня механизации и автоматизации производственных процессов.

В ряде стран созданы централизованные линии подготовки массы. Авторами разработан [5; с.24., 6; с.19-22.] состав стеатитовой керамики с улучшенными диэлектрическими и механическими характеристиками, содержащей, мас. %: 28,45 MgO; 55,79 SiO₂; 1,76 Al₂O₃; 0,004 TiO₂; 0,41 Fe₂O₃; 6,41 BaO; 2,97 ZnO; 4,09 ZrO₂; 0,08 K₂O+Na₂O, с температурой обжига 1310⁰С, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 3,2 \cdot 10^{-3}$, механическая прочность – $\sigma = 198$ МПа.

Авторами [6; с.19-22.] синтезированы стекла из шабровского талька, дружковской глины, технического глинозема, циркона, температура варки которого составляла 1500-1520⁰С. Из этих стекол и кордиеритовых составляющих были приготовлены образцы, температура термообработки которых составляла 800-1350⁰С. Авторами установлено, что цирконий – содержащая кордиеритовая керамика имеет интервал спекания 80⁰С, оптимальная температура обжига 1300-1400⁰С. Полученная плотнотспекающаяся кордиеритовая керамика обладает повышенными физико-техническими свойствами.

Шапиро Л.З., Харитоновым Ф.Я., Пешковой Н.М. [7; 8; с.2281-2282.] разработан состав массы стеатитовой керамики на основе обожженного и сырого талька, содержащего глину, полевой шпат, мел, углекислый барий.

Авторы В.А. Перепелицын, М.И. Белозоров, В.И. Сизов, Г.А. и другие [9; с.23-25,10; с.69-72,11; с.118.] разработали магнезиально-силикатный огнеупор, состоящей из 8-16% клиноэнстатита, 8-12% магнетита, 2-6% хромшпинелида, 60-82% форстерита, обладающей высокой огнеупорностью, повышенной устойчивостью к воздействию расплавов стали.

Н.М. Бабков, Е.М. Деятлов и другие [12; 13; патент, 14; с.12-14] разработали шихту керамического материала, имеющую низкую температуру спекания и ТКЛР, на основе талька, огнеупорной глины, глинозема, углекислого бария, силиката циркония.

Л.З. Шапиро, Ф.Я. Харитонов, В.А. Макаров [15] на основе сырого обожженного талька, огнеупорной глины, бентонита, полевого шпата, мела получили шихту керамического материала с широким интервалом спекания, обладающий высокими показателями механических и диэлектрических свойств.

Ю.И. Савченко, В.А. Перепелицын и др. [16] разработали материал, состоящей из 39-58% форстерита, 30-40% магнезиально-хромисто-железистой шпинели, 10-15% периклаза, 2-6% клиноэнстатита.

Разработанный материал отличается высокой термостойкостью, устойчивостью против воздействия шлама механоплавленного производства.

Е.Н. Кириллиным и др. [17] разработан вакуумплотный форстеритовый керамический материал, имеющий состав 50-55% талька, 27-30% окиси магния, 5-7% углекислого бария, 3-4% бентонита, 12-19% коржи стеатитовой керамики. Разработанный материал обладает высокой механической прочностью и плотностью.

В.А. Карманов и В.П. Паничев [18, 19; с.27-30] рекомендуют состав шихты электроизоляционной керамики, состоящей из 74-76% талька, 16-17% углекислого бария, 5-8% кварцевого песка, 0,1-3,5% окиси магния. Электроизоляционная керамика обладает широким интервалом спекания и хорошими диэлектрическими показателями.

С.Е. Берецева и др. [20; 21; с.2281-2282], введением титаната алюминия в состав керамической массы, содержащий тальк 70-75%, углекислый барий 14-18,5%, глину 1,25-2,0%, достигли увеличения теплопроводности, термостойкости и прочности при изгибе форстеритовой керамики.

С.А. Суворов и др. [22; 23; с.7974-7979.] разработали состав массы форстеритовой керамики на основе форстерита -70-90%; оксида алюминия 6-7%, диоксида титана 4-13%. Авторами установлено, что полученный материал обладает повышенной термостойкостью и огнеупорностью.

Авторами [24; с.530-537,25;], разработан состав форстеритового материала на основе диоксида циркония, аэросипа, форстерита. Причем, содержание форстерита составляет 85-90%. Разработанный материал обладает температурой обжига 1350⁰С, пределом прочности при сжатии 62-100 МПа, прочность после циркулирования увеличивается на 17-25%.

Авторами [26; 27; с.3817-3821, 28;] разработан магнезиально-силикатный огнеупор, обладающей эксплуатационной стабильностью при воздействии металлических и шлаковых растворов. В состав массы входит форстерит 20-70%, магнезиально-глинозем-шпинель 12-25%, периклаз 13-36%, графит 3-15%, стекловидная фаза 2-4%. Авторы также рекомендуют

форстеритовый огнеупор, устойчивый к щелочно-силикатным расплавам, с высокой огнеупорностью, содержащий 51-73% форстерита, 21-30% алюмомагниевого шпинели, 5-15% периклаза, 1-4% монтечеллита.

Ж.А. Выдрина и др. [29; 30; патент, 31; с.22-26.], с использованием магнезиально-силикатного материала 30-95%, в присутствии обожженного муллита 2-40%, обожженного магнезита 30-36%, разработали форстеритовый огнеупор, обладающий высокой плотностью, прочностью, термостойкостью.

Н.А. Манакова и др. [32] разработали состав форстеритового огнеупора на основе талька, окиси магния, углекислого бария, глинозема, магнийфосфатных связующих.

Авторами [33; с.22-23.] исследованы физико-химические процессы, происходящие при нагревании талька. Установлено, что исследуемый тальк характеризуется крупнокристаллическим пластинчатым строением. На основе пластинчатых тальков могут быть получены материалы с хорошими электрическими и механическими свойствами. При нагревании образуется метасиликат магния с показателями преломления: $N_g = 1,658$ и $N_p = 1,650$. Наряду с этим частично образуется ортосиликат магния.

Авторами [34; с.34-37.] исследована структура стеатитовых электрокерамических материалов из местного сырья. Установлено, что основными кристаллическими фазами являются метасиликат магния ($MgO \cdot SiO_2$) в количестве 61%, кроме того, в виде отдельных зерен содержатся кварц, кристобалит, муллит и стекловидная фаза. Опытные образцы разработанной керамики отличаются плотной, мелкокристаллической однородной структурой.

Авторами [35; с.25-26, 36; с.4-5.] проведены петрографические и рентгенографические исследования электрокерамических композиционных материалов на основе местного сырья. По данным петрографического и рентгенографического анализов в обожженных образцах электрокерамических материалов установлено одновременное содержание протоэнстатита, клиноэнстатита, а также кристобалита.

Проанализировав вышеприведенные литературные данные, следует отметить, что очень многие разработанные составы являются многокомпонентными. Многие составляющие, например, в работах Ж.А. Выдрина, применяются в виде обожженного муллита, обожженного магнетита которые, в свою очередь, требуют дополнительные расходы на производство и вызывают затруднение технологического процесса.

§1.2. Факторы, влияющие на свойства стеатитовых электрокерамических материалов и пути их улучшения

Электротехнические материалы в последние годы приобретают все большее значение, что связано с их более высокой прочностью, высокими электроизоляционными свойствами в области высоких напряжений по сравнению с другими видами керамических материалов.

Положительное влияние некоторых добавок, используемых в качестве сырья для электрокерамических изделий на их свойства, в том числе оксида алюминия, установлено в многочисленных исследованиях.

В работе В. Соук, Г.В.Белинская [37; с.1-5, 38; с.1047-1052.] стеатит по назначению подразделяется на три группы: радиотехнический стеатит с меньшим тангенсом угла диэлектрических потерь и высокой механической и электрической прочностью; установочный стеатит, обладающей высокой механической прочностью; высоковольтный стеатит, используемый в качестве изоляторов высокого напряжения и высокой прочностью.

Стеатитовые материалы обладают малыми диэлектрическими потерями и высокой механической прочностью. Стеатитовые материалы широко применяются в электротехнической промышленности для изготовления опорных и проходных изоляторов, корпусов быстродействующих предохранителей, установочных электроизоляционных материалов.

В данной работе обсуждается процесс воздействия продуктов термического разложения талька и глины при обжиге. При этом могут

образоваться: кристобалит и клиноэнстатит; кристобалит и муллит; муллит и клиноэнстатит. Эвтектики этих пар соответственно равны 1454, 1453, 1580°C.

Авторами В.Г. Аветиковыми и Э.И. Зынко [39; с.30-32.], У.Д. Кингери [40; с.221-228.] и др. исследователями установлено, что для талькоглинистых масс температура появления жидкой фазы будет иметь более низкие значения, что объясняется возникновением эвтектических расплавов более сложных составов за счет присутствия примесей, прежде всего окислов щелочных металлов и железа, а также специально введенных добавок.

Спекание стеатитовых материалов носит смешанный характер. Процесс спекания происходит в две стадии: в твердофазном состоянии при температуре ниже температуры образования расплава и в присутствии последнего при более высоких температурах [34; с.34-37]. Наиболее глубокие изменения в обжигаемом материале наблюдаются на второй стадии процесса.

Авторами [41; с.17-22,42; патент] установлены закономерности процесса спекания стеатитов в интервале спекшегося состояния, состоящие в том, что в указанном интервале фазовый состав стеатита практически не изменяется. Количества кристаллической фазы $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и стекловидной, а также состав стекловидной фазы остается без изменения. Наряду с этим наблюдается непрерывный рост кристаллов $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Для снижения температуры спекания и улучшения тех или иных свойств в стеатитовые массы вводят различного рода добавки [35; с.25-26]. К ним относятся щелочные и щелочно-земельные окислы, окислы 3-х, 4-х валентных металлов или их соединения. Добавки в процессе обжига переходят в расплав, за исключением MgO , которая, взаимодействуя с SiO_2 , может образовывать $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Вводимые добавки приводят к изменению свойств стекловидной фазы, ее плотности, механической прочности, диэлектрических свойств и т.д.

Авторами [43; с.23-26.] установлено, что добавлением 3% пегматита в массу достигнута возможность расширения интервала спекшегося состояния до 40⁰С.

Авторами [44; с.28-31.] установлено, что добавлением оксида бария в состав стеатитовой массы достигается наибольшая величина диэлектрической проницаемости. Введение в стеатитовые массы окислов щелочных металлов и избытка SiO₂ вызывает рост тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ). Щелочные окислы способствуют разрыхлению структуры стекловидной фазы, что приводит, в свою очередь, к снижению электрического сопротивления. Авторы получили стеатитовый материал из синтезированного метасиликата магния.

Как отмечалось выше, получение плотносспекшегося стеатита на основе талько-глинистых смесей возможно при температурах не ниже 1345⁰С. Для снижения температуры спекания и придания стеатиту тех или иных свойств в состав стеатитовых масс вводят различные добавки, так называемые «модификаторы» [35; с.25-26]. Эти модификаторы или снижают температуру спекания, или расширяют интервал спекшегося состояния. В качестве модификаторов используются оксиды бария, кальция, магния, стронция и цинка, которые вводятся в виде карбонатов, а также окислы щелочных металлов в виде полевошпатовых материалов, кварца, двуокиси циркония и др.

Добавки, вводимые в виде карбонатов, позволяют снизить температуру спекания до 1260-1250⁰С и повысить количество стекловидной фазы.

Добавка окислов щелочных металлов способствует расширению интервала спекшегося состояния до 30-40⁰С. Авторами [45; с.47-52.] установлено, что окислы щелочных металлов и избыток SiO₂ вызывает рост tg δ, в стеатитовых массах, содержащих щелочные окислы, по сравнению со стеатитами, содержащими одновременно окислы щелочноземельных металлов.

Стеатитовые материалы, в отличие от многих других электрокерамических материалов, характеризуются достаточно мелкозернистой структурой, кристаллическая фаза $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ сцементирована тонкими прослойками стекловидной фазы, весьма однородной по составу, кристаллическая фаза состоит обычно из протоэнстатита [43; с.23-26]. В фазовом составе в незначительном количестве также присутствует кварц, кристобалит, форстерит, муллит и др.

Авторами [46; с.1-43.] установлено, что характер изменения диэлектрической проницаемости стеатита определяется преимущественно характером изменения проницаемости стекловидной фазы.

Авторами [47; с.117-123.] изучалось влияние количества и природы кристаллической фазы на свойства стеатитового материала. Было установлено, что повышение количества кристаллической фазы до определенной величины сопровождается ростом механической прочности, которая затем понижается. По мнению авторов, желательной кристаллической фазой является протоэнстатит. В данной работе не изучено влияние размеров кристаллов и количество пор на свойства стеатита.

Ухудшение характеристик электрокерамических материалов с течением времени и частичное или полное разрушение получили название “старения”. Авторами [48; с.68-69.] установлено, что процесс модификационного превращения протоэнстатита в клиноэнстатит происходит значительно быстрее при крупнозернистой структуре стеатита, которое является причиной старения.

Авторами Масленниковой Г.Н., Харитоновым Ф.Я., Фоминой Н.П. и др. [49; с.212-215, 50; 103-108, 51; с.19-20, 52; с.58-72.] проведены исследования по синтезу керамических материалов эвкриптито-кордиеритового состава. Установлено, что кристаллическая фаза опытных образцов содержит несколько минералов, которые образуются при термической обработке исходных сырьевых компонентов. Оптимальными свойствами обладает керамика, содержащая 80% эвкриптита и 20%

кордиерита. Образцы, обожженные при 1300⁰С, имеют водопоглощение 0,5%, предел прочности при статическом изгибе 55 МПа, ТКЛР = 4,5 10⁻⁶ ⁰С. Изделия из такой керамики могут успешно использоваться в электрокерамической промышленности и эксплуатироваться в условиях воздействия резких перепадов температур.

Авторами [53; с.26-27, 54; с.712, 55; с.116-120, 56; с.132-138] исследовано влияние состава стекловидной фазы на свойства стеатитовой керамики. Установлено, что с помощью расчетных параметров стеклофазы можно предвидеть характер изменений тангенса угла диэлектрических потерь стеатита. Стеатитовые материалы, содержащие оксид цинка, характеризуется высокими электроизоляционными свойствами и широким интервалом спекшегося состояния.

Авторами [57; с.40-41, 58; с.130-180, 59; с.81-82.] установили процессы спекания масс электротехнического фарфора с высоким содержанием муллита.

Шамуратовой Ш.М. и др. [60; с.167-174, 61; с.37, 62; с.18-19.] исследовано влияние добавок минерализаторов на состав и свойства электротехнического фарфора с применением обожженного каолина. Установлено, что обожженный каолин приводит к увеличению содержания муллита, в результате чего увеличивается прочность и термостойкость электрофарфора. Установлена прямопропорциональная зависимость свойств электрофарфора от содержания кристаллических фаз.

Найденные зависимости имеют важное значение для практики, так как благодаря им можно наметить пути оптимизации составов и свойств стеатитовых материалов.

Авторами Э.В. Поздеевой и В.Л. Ульяновым [63; с.26-27.] были проведены исследования влияния нейтронного облучения на упругие характеристики стеатитовой керамики. Установлено, что при температурном (диапазон температур 100-300К) и радиационном (до флюенса нейтронов - 10²² нейтрон/м²) воздействиях в исследуемых керамических материалах

полиморфные превращения не происходят, а максимальные изменения упругих характеристик при нейтронном облучении не превышают –7,5%.

Аветиков В.Г., Зинько Э.И. и др. [64; с.30-32, 65; с.23-31, 66; с.1-8.] исследован интервал спекшегося состояния и вязкость стеатитовых материалов. Ими установлены факторы, влияющие на интервал спекшегося состояния, размер кристаллов и их количество, зависимость от природы и количества исходного талька.

Исследование путей улучшения качества электротехнического фарфора, как уже отмечалось выше, является актуальной задачей сегодняшнего дня.

В связи с этим, одним из способов улучшения качества электрофарфора является введение новых компонентов в состав массы. Узбекистан располагает огромными запасами талька, бентонита и других.

§ 1.3. О возможности получения магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиций на основе местного сырья и кремнеземсодержащих отходов

В керамической промышленности весьма важное значение отводится вопросам эффективного использования сырьевых ресурсов. Узбекистана испытывает большую потребность в сырье для производства керамических изделий. Одним из основных видов сырьевых материалов является каолин.

Для этого, прежде всего, необходимо, чтобы применяемые для производства электрокерамических изделий сырьевые материалы были однородными, то есть не содержали каких-либо включений или примесей, образующих в процессе обжига мушку, выплавки, вспучивания и другие дефекты. Для электрокерамического производства преимущественно используются отмученные каолины. В Узбекистане большой практический интерес представляет каолин Ангренского месторождения. Утвержденные в Государственном комитете по запасам первичных каолинов составляют 51,2 млн.т. Прогнозные запасы вторичных каолинов оценены в 490 млн.т., из них

только 150 тыс. тонн от общего количества добычи используется Ангренским керамическим комбинатом и предприятиями строительных материалов республики.

Авторами [67; с.150, 68; с.29-38, 69; с.30-45, 70; с.43-54.] установлено, что фарфоровые изоляторы, изготовленные из сырья Узбекистана, имеют высокие диэлектрические и механические свойства и отвечают нормам, предъявляемым к ГОСТ.

Таджиевым Ф.Х., Исмамовым А.А., Исмоиловым А.Х. и др. [71; с.35-39, 72; с.56-61, 73; с.22-24.] установлена возможность использования первичного Ангренского каолина взамен Просяновского каолина в составе хозяйственного фарфора.

Сирождидиновым Н.А. [74; с.3-7.], Таджиевым Ф.Х., Исмамовой Р.И. и др. [75; с.36-37, 76; С.54-55, 77; с.100-105.] исследованы физико-технические и технологические свойства обогащенных и необогащенных ангренских каолинов, фазовые превращения при их обжиге и установлено, что они являются ценным сырьем для изготовления фарфора, кислотоупоров, шамотных огнеупоров, электрофарфора и других изделий.

За последние годы представляют большой интерес многие исследования, посвященные изучению новых перспективных месторождений каолинов Узбекистана. К ним относятся каолины Султан - Увайского и «Альянс» месторождений. А.М. Эминовым и другими авторами [78; с.47-51, 79; с.49-52, 80; с.34-36] исследованы каолины Султан - Увайского месторождения и на их основе разработаны составы масс для хозяйственного фарфора, отличающиеся высокими показателями белизны и механической прочности.

Авторами [81; с.21-22, 82; с.29-30.] изучен химико-минералогический состав и свойства каолина месторождения «Альянс» и на его основе разработан хозяйственный фарфор с пониженной температурой обжига (1280-1320⁰С), фазовый состав которого состоит из муллита, кварца, кристобалита и стеклофазы.

Вопрос получения высококалийевых материалов, отвечающих требованиям изоляторного производства в количествах, достаточных для удовлетворения перспективной потребности, остается открытой. Поэтому ориентироваться только на пегматиты, как основной источник этого сырья, нерационально. В результате возникает необходимость изыскания и исследования новых видов полевошпатового сырья.

Авторами [83; с.171-178, 84; с.131.] приведены результаты исследований возможности применения полевошпатовых сырьевых материалов Султануиздагского, Чиялинского, Илансайского месторождений, разработаны фарфоровые массы с рекомендацией по их использованию. Ими также приведены химико-минералогический состав и геологические характеристики заменителей полевых шпатов в качестве сырья для производства тонкой керамики.

Исмаиловым А.Х., Жалиловым А., Таджиевым Ф.Х. [85; с.126-129, 86; с.48-49, 87; с.18-20.] изучены условия спекания, структурообразования, фазовый состав фарфора, содержащего волластонит. Изучен механизм образования фарфора в присутствии -Ca^{2+} .

Авторами [88; с.44-46, 89; с.60-63, 90; с.21-22, 91; с.2642-2646.] исследован химико-минералогический состав и свойства кусковых полевых шпатов Султануиздагского месторождения, установлена их пригодность для производства хозяйственного фарфора при условии предварительного помола. Авторами также установлено, что только в случае особо тонкого измельчения полевого шпата месторождения Битаб можно получить фарфор с нормальной структурой и необходимыми показателями.

Бентонитовая глина является весьма важным видом минерального сырья, широко применяемого в большинстве отраслей народного хозяйства. Бентонитовые глины обладают достаточно хорошими показателями свойств: гидрофильностью, высокой дисперсностью, пластической способностью к адсорбции и набуханию, тиксотропностью. Эти свойства позволяют широко применять бентонит в производстве керамических изделий в качестве

пластифицирующих добавок, улучшающих формовочные свойства масс и повышающих прочность изделий в воздушно-сухом состоянии.

Мирабишвили М.С. [92; с.151-161.] рассмотрел вопросы комплексного использования бентонитов и продуктов их переработки, произвел механическую классификацию и технологическую оценку глин. Для этого им были применены действующие стандарты и технические условия с указанием методов технологического изучения бентонитов для различных отраслей народного хозяйства. Предложена классификация бентонитов по сортам в зависимости от содержания монтмориллонита, основных химических компонентов, обменной емкости, связующих свойств, сорбционно-каталитической активности и др.

Азимова М.М. и др. [93; с.38-40.] исследовали свойства бентонитовых глин месторождений Бештубе и Кушкентау. Они установили, что свойства этих бентонитовых глин близки к свойствам бентонита Азкамарского месторождения и рекомендовали применять их в тех отраслях промышленности, где применяются Азкамарские бентониты.

По данным автора [92; с.151-161.], способность бентонитов сильно набухать в воде и в других жидкостях позволяет широко применять их как связующие материалы, пластификаторы и стабилизаторы суспензии для приготовления буровых растворов, в литейном производстве и для других целей.

В полужавоцких условиях по рецептам Ереванского фаянсового завода получены облицовочные плитки и фаянсовая посуда с добавлением бентонита. Водопоглощение их равно 4,3% (22,5% для обычных составов), объемный вес 1,68 г/см³ (для обычных составов 1,76 г/см³).

В качестве пластификаторов бентонит вводился в шихту для производства полукислых огнеупоров класса В. Механическая прочность полученных изделий равна 235-238 кг/см² при введении часовярской глины.

Способ обогащения [94; с.12-16.] бентонита отличается тем, что сырой материал помещают в мешалку, заливают водой с температурой 20⁰С и

подвергают замедленному перемешиванию в течение 10 ч до образования студнеобразной массы. При этом загрязняющие вещества (песок и др) осаждаются на дно мешалки, а бентонит сливают деконтацией и сушат методом распыления.

В последнее время бентониты широко применяются в качестве пластичного материала в составе фарфорофаянсовых масс. Авторами показано значение бентонита как пластификатора керамических масс. При том приводятся химический и рентгенографический анализ бентонитовых глин Чехословакии, добавляемых к седлецкому каолину и фарфоровой массе. Установлена возможность добавления бентонита в тонкокерамическую массу с целью улучшения ее формовочных и механических свойств при условии поставки этого бентонита в неизменном составе.

Энглундом А.З. [95; с.185-188.], на основе исследований бентонитов Пыжевского, Асканского, Огланлинского месторождений разработаны основные требования фарфорофаянсовой промышленности к качеству бентонитовых глин. Сравнительными исследованиями установлено, что самым высококачественным бентонитом для фарфорофаянсовой промышленности является Огланлинское месторождение.

Энглунд А.З. показывает, что фарфоровая масса, содержащая 4% бентонита, спекается при температуре 1320⁰С, обладает хорошей механической прочностью при изгибе, равной 98,7 МПа, высокой белизной (70%) и термостойкостью по Харкорту (выдерживает более 11 теплосмен).

Исследования бентонитовых глин Узбекистана и оценка их значения для нужд промышленности произведены Закировым М.З. [96; с.4-10.]. Возможность использования бентонитов Узбекистана в производстве строительной керамики изучены Таджиевым Ф.Х. и др.

Харитонов А.Я. и др. [97; 98; с.6-12.] разработали и апробировали состав массы технической керамики с содержанием бентонита от 5 до 7%. Введенный тонкодисперсный бентонит позволяет сохранить необходимую

пластичность массы и повышает механическую прочность и термостойкость изделий.

Автором [99; с.72-76] установлена возможность замены полевого шпата пегматитом Ингичкинского и аляскитом Карача-Кадакского месторождений в рецептуре массы хозяйственного фарфора.

Авторы [100; с.28-30, 101; с.38.] изучали процесс фазообразования электрофарфоровых масс с добавкой бентонита. Анализ дифрактограмм показал, что максимальные дифракционные полосы кристобалита наблюдаются в образцах из масс М-2, которые содержат 4% бентонита. Однако для состава М-3 снижается интенсивность отражений кристобалита (4,03), что свидетельствует о растворении последнего в стекловидной фазе.

В массах М-1, М-2, М-3 по мере увеличения количества бентонита, наблюдается и понижение интенсивности дифракционных максимумов, характерных для кварца и муллита. Это, по-видимому, связано с увеличением количества жидкой фазы и растворением в них некоторых составляющих компонентов. Увеличению количества жидкой фазы способствуют оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в бентоните.

Автором [102; с.38] исследованы химико-минералогические составы и свойства полевошпатовых пород Карача-Кудукского месторождения и установлена возможность их применения в производстве как хозяйственно-бытового, так и электротехнического фарфора.

Авторы [103; с.14-15.] исследовали составы и свойства некоторых бентонитовых глин. Ими были установлены оптимальные составы электротехнического фарфора на их основе. Определен фазовый состав опытных образцов, установлено процессы структурообразования, интервал спекания. Было определено, что при использовании бентонитовых глин температура обжига снижается на 50⁰С.

Анализ литературных данных изучения и применения бентонитовых глин в составе электрокерамики позволяет сделать вывод о том, что

бентонитовые глины, а в целом, и бентониты Узбекистана, не были изучены в качестве составных компонентов для применения их в производстве изоляторной промышленности. В этой связи, в настоящей работе приводятся результаты исследования свойств и технологических качеств наиболее перспективных месторождений бентонитов Узбекистана с целью определения возможности их использования в составе стеатитовой керамики. Установлено, что бентонитовая глина улучшает свойства керамических полуфабрикатов в воздушно-сухом состоянии. Однако её влияние на свойства обожженных керамических материалов изучено мало. Пригодность бентонитовых глин в производстве электрокерамики почти не рассмотрено. Недостаточно изучено также влияние бентонита на процесс спекания масс, формирования структуры и фазового состава, физико-механические свойства электрокерамики.

В производстве электрокерамических материалов одним из важных компонентов сырья служит тальк. Тальк встречается в природе и представляет собой гидросиликат магния. Тальк имеет плотность 2,7-2,8 г/см³, в качестве примесей тальк содержит некоторое количество оксида железа, алюминия, кальция, натрия и хрома.

Для устранения интенсивной усадки масс в процессе обжига, часть талька предварительно обжигают при температуре 1200-1300°C [44; с. 28-31]. Тальковое сырье, используемое в производстве керамики, должно отвечать требованиям технических условий и ГОСТ 859-82. При высоком содержании железосодержащих минералов тальк обогащают методом избирательного измельчения, флотации и электромагнитной сепарации [104].

В производстве керамических материалов в промышленном масштабе применяется тальк Онотского, Шабровского и др. месторождений. К наиболее перспективным месторождениям и по запасам сырья по качеству относится тальк Алгуйского месторождения. Запасы талькового сырья и по категориям В+С составляют 4850 тыс.т., по категориям С₂- 6500 тыс.т.

Результаты исследований о состоянии перспективных месторождений талька, их составы и свойства приведены в работах Масленниковой Г.Н. [105; с.40-44.]. Благодаря достаточно хорошим составам и свойствам, тальк является особо важным керамическим сырьем для получения магнезиальных элеткрокерамических материалов. На его основе разработаны несколько разновидностей электрокерамических материалов.

В работах Финнаревой Е.М. и др. [106; с.59-60.] приведены результаты получения стеатитовой установочной электрокерамики в России и за рубежом.

Авторами [107; с.66-67.] исследованы возможности получения композиционных электрокерамических материалов машиностроительного и электротехнического назначения. На основе местного сырья разработан состав массы и технологии получения композиционных материалов при оптимальном режиме обжига 1350°C . Установлены закономерности между изменением диэлектрических свойств (тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости, удельного объемного электросопротивления) и температурой обжига, частотой электрического тока и содержанием глинистых материалов в составе масс.

Авторами Выдрик Г.А. и др. [108; с.34-36.] изучено влияние дисперсности талька на структуру и фазовый состав стеатитовых материалов. Установлено, что тонкозернистая кристаллическая структура талька позволяет получить высокочастотные и электроизоляционные стеатитовые материалы с хорошими диэлектрическими свойствами.

В работах авторов Выдрик Г.А., Костюкова Н.С. [109; с.132-152, 110; с.64-65, 111; с.246-278.] приведены более подробные результаты по разработке стеатитовой электрокерамики на основе талька Онотского и Шабровского месторождений.

Узбекистан располагает достаточно хорошим сырьем – тальком для производства электрокерамики стеатитового типа, пригодность которых не

изучена. В работах уделено малая внимания на использование отходов промышленности в производстве электрокерамики.

Анализируя научно-техническую, патентную и специальную литературу по физико-химическим аспектам получения стеатитовой электрокерамической композиции, изучению факторов, влияющих на свойства стеатитовой электрокерамической композиции, использованию природных сырьевых материалов Узбекистана и отходов промышленности, можно сделать следующие выводы: в Узбекистане отсутствует производство электрокерамических материалов, в том числе и стеатитовых; бентонитовые глины и бентониты Узбекистана не изучены в качестве составных компонентов для применения в производстве электрокерамической промышленности; Узбекистан располагает огромными запасами талькового сырья, которое также не изучено в качестве сырья для электрокерамической промышленности; в работах узбекских и зарубежных авторов уделено мало внимания на использование отходов промышленности в производстве электрокерамических материалов.

§ 1.4. Выводы по первой главе

На основе анализа вышеприведенных литературных источников в настоящей работе поставлена цель разработки состава масс и технологии получения магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов из наиболее перспективных месторождений сырьевых материалов и отходов промышленности.

Поставленная цель будет достигнута путем решения следующих задач:

комплексное изучение химико-минералогического состава, технологических свойств, процесса фазовых изменений при нагревании сырьевых материалов: талька Каракалпакии, бентонита Каттакурганского месторождения;

разработка составов и изучение керамико-технологических и диэлектрических свойств масс и образцов стеатитовых электрокерамических композиций на основе местного сырья и отходов производства;

определение фазового состава, особенностей микроструктуры, установление механизма процесса фазообразования в зависимости от температуры обжига стеатитовой электрокерамической композиции на основе местного сырья и отходов производства;

исследование влияния фазового состава на керамико-технологические и диэлектрические свойства стеатитовой электрокерамической композиции, зависимости диэлектрических свойств от температуры обжига и частоты электрического поля;

разработка эффективной технологии производства стеатитовой электрокерамической композиции из сырьевых материалов Узбекистана и отходов промышленности.

Глава II. ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

§ 2.1. Выбор и обоснование объекта исследований

В последнее время во многих отраслях промышленности, в том числе и керамической, большое внимание уделяется применению отходов как производства других отраслей, так и собственного производства. Использование отходов в производстве керамических изделий имеет ряд преимуществ с экономической точки зрения, а именно: экономит основной сырьевой компонент, который дешевле по сравнению с природными сырьевыми материалами, позволяет снизить температуру обжига и др.

Качество изделий технической керамики зависит от минералогического и химического состава сырья, количественного соотношения компонентов масс, структуры и фазового состава керамического материала.

К сырьевым материалам для производства электрокерамических изделий предъявляются жесткие требования по ГОСТу в отношении однородности их состава, степени чистоты и др.

Узбекистан располагает огромными запасами минеральных сырьевых ресурсов. Геолого-географические характеристики многих из них изучены геологами Узбекистана, их запасы утверждены Государственным комитетом по запасам (ГКЗ) и они представляют большой интерес в качестве сырья для производства тех или иных видов керамических изделий. По своим химико-минералогическим свойствам, однородности и стабильности составов, большое внимание привлекли тальк Каракалпакии и бентонит Каттакурганского месторождений в качестве сырья для электрокерамических материалов.

Учитывая требования ГОСТа к сырьевым материалам для производства электрокерамических изделий, для реализации поставленных задач и целей в качестве объектов выполняемой работы выбраны:

тальк Каракалпакстана;
обоженный тальк;
ангренский каолин;
каттакурганский бентонит;
отход рисоперерабатывающей промышленности;
углекислый барий.

§ 2.2. Методика изготовления опытных масс и образцов

При изучении свойств сырьевых материалов использовали традиционные методы изучения. Приготовление опытных образцов электрокерамики и лабораторных образцов из разработанных составов осуществлялось по следующей методике:

подготовка сырьевых материалов—сортировка, дробление, измельчение, и дозировка;

приготовление шликерной массы в шаровой мельнице осуществлялось путем раздельного помола, а каменистых компонентов до остатка на сите № 006 = 0,1% с последующим их перемешиванием в шаровой мельнице с глинистыми компонентами, предварительно замоченными водой в течение 24 часов;

обезвоживание шликера осуществлялось в гипсовых формах с помощью фильтрпрессного полотна последующим обезвоздушиванием в лабораторных условиях, а затем формованием образцов;

высушивание образцов при 105-110⁰С осуществлялось в сушилке; их обжиг при различных температурах (1200, 1250, 1300, 1350 ⁰С) осуществлялся в силлитовой печи.

§ 2.3. Методика исследования физико-механических свойств опытных образцов

Физико-химические анализы силикатов осуществляли химическим, рентгенографическим [112; с.261-269.], электронно-микроскопическим [113;

с.58-97.], петрографическим, дифференциально-термическим, расчетным и др. методами.

Химический анализ сырьевых материалов проводился по методике, изложенной в ГОСТ 26423-86. Процесс спекания опытных образцов из разработанных масс изучали методом последовательных обжигов и по результатам определения водопоглощения, пористости, кажущейся плотности и огневой усадки. Определения водопоглощения, пористости, кажущейся плотности продуктов обжига сырьевых материалов проводилось согласно ГОСТ 19609.21-89. Механическая прочность при статическом изгибе определяли по ГОСТу 19609.22-89.

Рентгенофазовый анализ проводили [112; с.261-269.] на дифрактометре ДРОН-4 при напряжении 30 Кв и силе тока 10МПа с медным излучателем и никелевым фильтром. Скорость движения счетчика 2 град/мин., скорость движения диаграммной ленты 240 мм/час. Для расшифровки рентгенограмм использовали таблицы межплоскостных расстояний Гиллера [114; с.60-66.], идентификация минералов производилась согласно справочникам Михеева В.И. и др. [115; с.26-32, 116; с.420-428].

Термографические исследования проводились на венгерском дериватографе Ф.Паулик, П.Эрдей, И.Паулик при скорости нагревания проб 2⁰С в минуту до температуры 1000⁰С.

Петрографические исследования [112; с.261-269.] проводились с помощью поляризационного микроскопа CARY ZEISS IENA на образцах, изготовленных в виде прозрачных шлифах и иммерсионных препаратов.

Электронно-микроскопические [113; с.58-97.] исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе ЭММА -2.

§ 2.4. Методика исследования кинетики спекания, фазового состава и структура опытных образцов

Определение водопоглощения, открытой пористости и кажущейся плотности проводили по ГОСТ 24409-80 [118.] на свежерасколотых кусках образцов с общей массой более 50 г.

Определение предела прочности при статическом изгибе проводили по ГОСТ 19609.22-89 на образцах диаметром 10 мм. Величину предела прочности при статическом изгибе (σ_u) в МПа вычисляли по формуле:

$$\sigma_u = \frac{8F \cdot l}{\pi d^3},$$

где F-разрушающая нагрузка, Н;

l - расстояние между опорами, мм;

d - диаметр испытуемого образца, мм.

Определение удельного объемного и поверхностного электрического сопротивлений проводили согласно ГОСТ 24409-80. Удельное объемное сопротивление (ρ_v) в ом · см вычисляли по формуле:

$$\rho_v = \frac{\pi(d_2 - q)^2}{4t} R_v,$$

где R_v – измеренное сопротивление, см;

t –толщина образца, см;

d_2 - диаметр измерительного электрода, см;

q – ширина охранного пояса, см.

Удельное поверхностное сопротивление (ρ_s) в ом · см вычисляли по формуле:

$$\rho_s = \frac{\pi(d_2 - q)}{g} R_s,$$

где R_s – измеренное сопротивление, см;

d_2 - диаметр измерительного электрода, см;

q – ширина охранного пояса, см;

g – ширина зазора между измерительным и охранным электродами, см.

Определение электрической прочности проводили по ГОСТ 24409-80 и ее значения ($E_{пр}$) вычисляли по формуле:

$$E_{пр} = k U_p ,$$

где U_p – значение пробивного напряжения образца, кВ;

k – поправочный коэффициент, мм^{-1} .

При определении тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости использована аппаратура и материалы по ГОСТ 24409-80.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) вычисляли по формуле [118; с.80.]:

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{w R_p C_{3p}},$$

где w – угловая частота, сек^{-1} ;

R_p – сопротивление конденсатора, Ом;

C_p – емкость конденсатора, пф.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) вычисляли по формуле:

$$\epsilon = \frac{C_s}{C_o},$$

где C_o – емкость образцового конденсатора, пф;

C_s – емкость испытуемого конденсатора, пф;

Обработку результатов всех перечисленных испытаний проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 24409-80.

§ 2.5. Выводы по второй главе

Для объектов исследования выбраны сырой тальк, обожженный тальк, Ангренский каолин, Каттакурганский бентонит, кремнеземсодержащий отход рисоперерабатывающей промышленности и углекислый барий.

На основе выбранных объектов исследования изготовлены опытные массы и образцы с использованием местного сырья и кремнеземсодержащего отхода производства.

По методике были исследованы кинетики спекания, фазового состава и структуры, также физико-механических свойств опытных образцов на основе магнезиально-стеатитовых композиционных материалов

**Глава III. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ
СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЗБЕКИСТАНА**

**§ 3.1. Исследование химико-минералогического состава и свойства
талъка Каракалпакстана**

Физико-технические характеристики магнезиальных электрокерамических материалов и их технологические свойства в большой мере обусловлены составом и строением основного сырьевого материала - талъка.

Талък - слоистый силикат магния ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), обладающий моноклинной структурой кристаллической решетки. Талък является гидросиликатом магния. Талък сложен из прочных трехслойных пакетиков, внешний слой которых состоит из кремнекислородных тетраэдров. Внутренний слой пакетиков составляют октаэдры магнезиально-кислородно-гидроксильного слоя [44; с. 28-31]. Талък имеет слоистую структуру. При обжиге из талъка удаляется химически связанная вода и перестраивается кристаллическая решетка, происходит интенсивная усадка. Талъковое сырье, используемое в производстве керамики, должно отвечать требованиям технических условий и ГОСТ 859-82. При высоком содержании железосодержащих минералов талък обогащают методом избирательного измельчения, флотацией и электромагнитной сепарацией. Талък, применяемый для производства магнезиальной электрокерамики, существенно отличается по составу и строению. По строению различают талъки с тонкокристаллической зернистой структурой и крупнокристаллической пластинчатой структурой. Талък пластинчатой структурой содержит значительно меньше примесей Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , чем зернистый.

Талък является одним из наиболее распространенных сырьевых материалов и применяется во многих отраслях промышленности.

Для выяснения возможности практического применения талъка того или иного месторождения в производстве керамических материалов, в том

числе и в производстве электрокерамики, необходимо более подробное исследование его состава, свойств и поведения при нагревании. В Узбекистане имеются месторождения талька с огромным запасом в Султануиздаге Каракалпакстана, геолого-гаографические характеристики которых изучены учеными-геологами и запасы утверждены Государственный комитет по запасам.

Учитывая перспективность этого месторождения талька, нами было выбрано в качестве объекта исследования и проведено определение химического состава исследуемой пробы талька Каракалпакии, результаты которого приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Химический состав талька Каракалпакии

	П.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Тальк	13,03	38,06	7,69	7,95	4,2	27,35	-	-	0,57	0,18

Как известно, цвет талька зависит от его химико-минералогического состава. Результаты химического анализа показали, что проба характеризуется высоким содержанием MgO, достигающим до 27,35%. Результаты определения огнеупорности талька показали, что она составляет 1570°C.

Результаты петрографического анализа показали, что основным минералом исследуемой пробы являются магнезит, содержится гипс, кальцит, кварц, полевой шпат и др. Магнезит имеет тонкокристаллическую структуру, кристаллы прозрачные, бесцветные, зерна удлиненной формы, показатели преломления $N_q = 1,700$; $N_p = 1,509$. Кристаллы обладают чешуйчатым строением, чешуйки беспорядочные, между ними наблюдается магнезит и доломит. Плотность талька 2,72-2,80 г/см³.

На кривой дифференциально-термического анализа талька наблюдается четыре эндотермического эффекта (рис. 3.1). Первый

эндотермический эффект с максимумом при 610°C обусловлен диссоциацией магнезита при этой температуре.

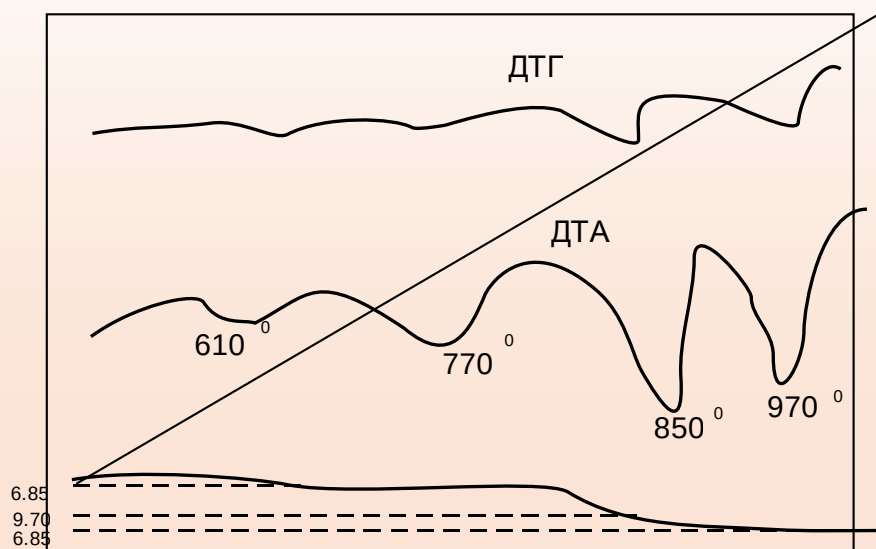


Рис.3.1. Дериватограмма талька Каракалпакии

Эндотермический эффект при 770°C обусловлен распадом доломита на карбонаты магния и кальция с последовательным разложением карбоната магния [41; с. 17-22].

Эндотермический эффект при 850°C обусловлен разложением карбонатов кальция и магния. Четвертый эндоэффект при температуре 970°C связан с удалением химически связанной воды, содержащиеся в тальке [41; с. 17-22].

Тальковое сырье, используемое в производстве керамики, должно отвечать требованиям ГОСТ 21234-(75)87, требования которого приведены в таблице 3.2.

При сопоставлении результатов определения химического состава талька с требованиями ГОСТа пришли к выводу о том, что исследуемая проба талька по своему составу соответствует марке ПМК-27 и представляет значительный интерес в качестве компонента в составе масс для магнезиальных электрокерамических материалов.

Характеристики молотого талька применяемые в керамической промышленности ГОСТ 21234-(75)87

Наименование показателей	Нормы для марок			Методы Испытаний
	ПМК-28	ПМК-27	ПМК-24	
Содержание окиси магния, %, не менее	28	27	24	ГОСТ 19728.4-74
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	5	6	8	ГОСТ 19728.7-74
Содержание окиси кальция, % не более	0,5	0,8	-	ГОСТ 19728.17-74
П п п, %, не более	6	7	8	ГОСТ 19728.19-74
Содержание влаги, %, не более	1	1	1	ГОСТ 19728.20-74
Остаток на сите №14, %, не более	2	2	2	

§ 3.2. Исследование процессов, происходящих при нагревании талька

Физико-химические процессы, происходящие при обжиге и охлаждении, как исходных сырьевых материалов, так и смесей, состоящих из нескольких компонентов, имеют сложный характер и играют весьма важное и определяющее значение для приобретения основных эксплуатационных свойств получаемых материалов. Они изучаются комплексно с помощью рентгенофазового, петрографического, химического и термографического анализов. Определение образующихся минералов при обжиге и охлаждении электрокерамических материалов, а также состава и количества расплава - сложная задача. Это объясняется отсутствием изученных многокомпонентных диаграмм состояния силикатных систем, отвечающих составу электрокерамических материалов, хотя бы в отношении

основных окислов: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и одновременно плавнеобразующих окислов, содержащихся в значительном количестве: CaO , BaO и др. Наличие этих оксидов, а также примесей Fe_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O значительно снижает температуру образования расплава и увеличивает его количество. Состав и количество образующегося расплава изменяется также из-за частичного растворения в нем талька, образующегося при обжиге метасиликата магния, плавнеобразующих минералов и др.

Образующиеся при охлаждении расплавов различного состава стекла отличаются кристаллизационной способностью, что также весьма существенно влияет на фазовый состав обожженной керамики [56; с. 27-45]. Различные минерализаторы влияют как на температуру полиморфных превращений, так и на количественные соотношения его модификаций в обожженном материале. В настоящем разделе приводятся результаты исследования процессов, происходящих при нагревании одного из основных компонентов электрокерамики - талька Каракалпакии, остальные характеристики, т.е. химико-минералогический состав и другие свойства приведены в разделе 3.2. На рис. 3.2 а приведена рентгенограмма сырого талька.

Как видно из рентгенограммы исследуемый сырой тальк, в основном, состоит из талька $d/n = 0,924; 0,312; 0,234; 0,203; 0,1873$ нм, железистого хлорита $d/n = 0,1354; 0,712; 0,478; 0,356; 0,285$ нм.

Установлено, что исследуемый тальк характеризуется крупнокристаллическим пластинчатым строением. На основе пластинчатых тальков могут быть получены высокочастотные электроизоляционные материалы с хорошими электрическими и механическими свойствами. Учитывая, что строение и химический состав талька, входящего в состав массы электрокерамики, оказывает большое влияние и на технологические свойства массы и физико-технические характеристики электрокерамики, одной из важных задач являлось выяснение процессов происходящих при нагревании исследуемого талька [56; с. 35-45].

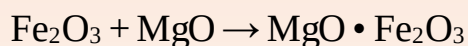
Фазовые превращения талька в зависимости от температуры изучались с помощью рентгенофазового анализа. Образцы талька подвергали термообработке в интервале температур 800-1350°C с интервалом 100°C, с выдержкой при конечной температуре 1 час [108; с. 34-36].

На рентгенограмме образца, обожженного при 700°C, линии магнезита отсутствуют. При 800°C характерные линии магнезита исчезают [108; с. 34-36].

При нагревании тальк частично распадается с образованием энстатита. Фаза энстатита до 1000°C присутствует в незначительном количестве. Основной кристаллической фазой остается тальк. При дальнейшем нагревании, в зависимости от содержания избыточного оксида магния, оксид железа образует магнетит или магнезиоферрит [33; с. 22-23]:



гематит магния;



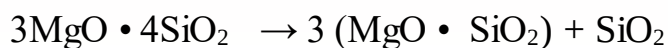
магнезиоферрит.

При 1000°C химически связанная вода удаляется полностью.



метатальк.

Процесс дегидратации талька заканчивается при 1000°C, далее тальк разлагается, происходит интенсивное образование ромбического энстатита

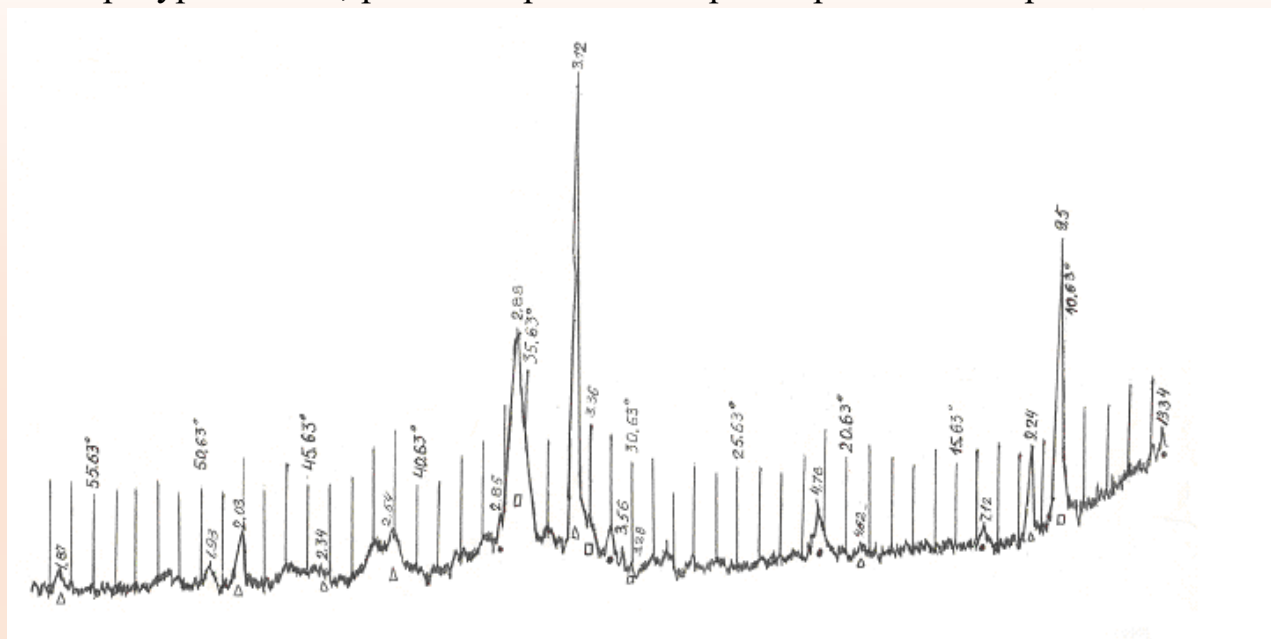


энстатит.

При температуре выше 1100°C ромбический энстатит превращается в протоэнстатит. При 1200°C часть протоэнстатита превращается в форстерит, другая часть при охлаждении перекристаллизовывается в клиноэнстатит. Наряду с энстатитом образуется и аморфный кремнезем, кристаллизующийся при 1100°C в крестобалит, который при более высокой температуре при наличии избыточного оксида магния образует форстерит

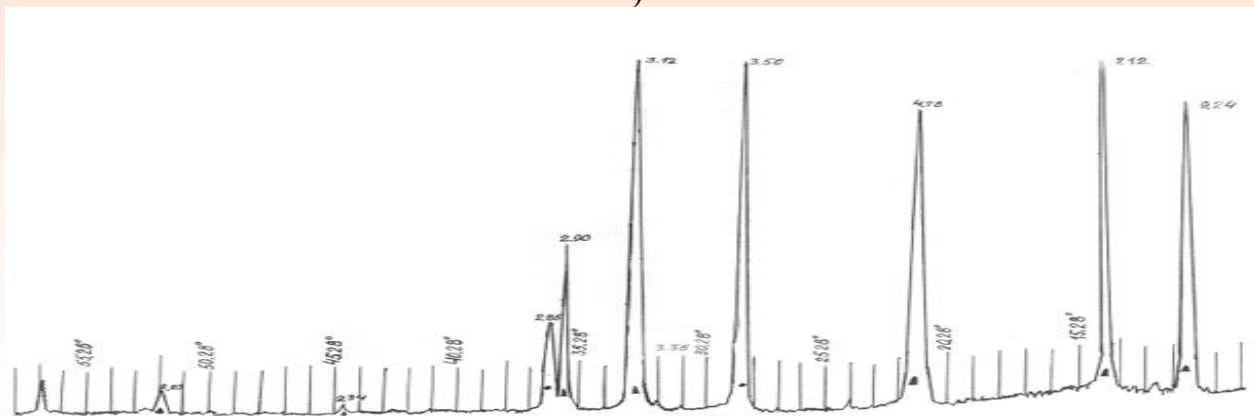


Нами проводился рентгенофазовый анализ обожженного талька при температуре 1350°C, рентгенограмма которого приведена на рис. 3.1 б.



▲ - тальк; ● - железистый хлорит

а)



▲ - протозэнстатит; ● -клиноэнстатит; ■ - ортосиликат магния

б)

Рис. 3.2. Рентгенограмма сырого и обожженного талька

На рентгенограмме обожженного талька видны кристаллические фазы метасиликата магния, ортосиликата магния, железистый хлорид. Метасиликат магния характеризуется межплосткостными расстояниями $d/n = 0,924; 0,462;$

0,328; 0,316; 0,297; 0,288; 0,254 нм, ортосиликат магния $d/n = 0,1065$; 0,336; 0,193 нм, железистый хлорид $d/n = 0,1354$; 0,712; 0,478; 0,356; 0,285 нм.

С целью более подробной характеристики кристаллических фаз, образующихся в процессе обжига, нами проводился петрографический анализ образцов на прозрачных шлифах. Результаты исследований показали, что ортосиликат магния имеет показатели светопреломления: $N_g = 1,668$ и $N_p = 1,636$. Метасиликат магния имеет показатели светопреломления: $N_g = 1,658$ и $N_p = 1,650$.

Таким образом, исследуемый тальк состоит, в основном, из гидросиликата магния, магнезита, в нем содержится в виде примесей гипс, кальцит, кварц, полевой шпат и др [33; с. 22-23]. По результатам исследований установлено, что по химическому составу исследуемый тальк отвечает требованиям ГОСТ 21234-87. Во время нагревания тальк дегидратируется, а затем при дальнейшем повышении температуры обжига образуется метасиликат магния.

Анализируя результаты, полученные при исследовании опытного образца талька Каракалпакии, нами было сделано заключение, что в целом исследуемый тальк представляет существенный интерес для регулирования скорости и механизма процессов, происходящих при обжиге электрокерамических материалов и позволяющих повысить прочность материала.

§ 3.3. Исследование химико-минералогического состава и свойства бентонита

В производстве фарфорофаянсовых изделий традиционным сырьем являются огнеупорные и тугоплавкие гидрослюдисто-каолининовые глины.

Ограниченные запасы и возможности добычи, большие объемы потребления этих глин в технологии производства различных керамических изделий вызывают их возрастающую дефицитность [95; с. 185-188]. В связи с этим возникает необходимость исследования новых источников сырьевых материалов и разработка составов масс керамических изделий на их основе.

Учитывая огромные запасы и наиболее распространенность монтмориллонитовых глин Узбекистана, в настоящее время разведаны несколько месторождений щелочных и щелочноземельных бентонитов вулканогенно-осадочного типа.

Акзамарские глины с запасами 6,5 млн.т., Каттакурганские с запасами 25,6 млн.т., Дарбазинские - 44,6 млн.т., Келесские -29,7 млн.т. и др., применяются в производстве строительной керамики. До настоящего времени бентониты Узбекистана не использованы в качестве сырья в производстве тонкой керамики, только авторами [35; с.25-26.] бентониты использованы в составе электрофарфора. Основными недостатками, ограничивающими их применение, является то, что в их составе встречается некоторое количество примесей, которые отрицательно влияют на процесс спекания и сокращают интервал спекания.

Каттакурганские бентониты представляются наиболее интересными по степени их изученности, по своим физико-химическим свойствам и перспективны с точки зрения их запасов. Всестороннее и детальное изучение этих глин проводилось авторами [58; с.130-180, 59; с.81-82, 60; с.167-174.].

Каттакурганское месторождение расположено в Нарпайском районе Самаркандской области, в предгорной части Зирабулакских гор с абсолютной высотой 550 м. Месторождение предварительно разведано в 1960-61 г.г. Самаркандской Геолого-разведочной экспедиции (ГРЭ) Глав коллегии УзССР. Мощность глин колеблется от 12 до 43 м. по падению пород. Продуктивная толща бентонита Каттакурганского месторождения состоит из 2-х различающихся между собой разновидностей глин: нижней пачки - серых и верхней пачки - зеленоватых.

Исследовались зеленая и серая разновидности каттакурганского бентонита. С целью получения полной характеристики исследуемых бентонитов нами изучался комплекс физико-химических и технологических показателей путем определения химико-минералогического состава, дисперсности, пластичности, воздушной и огневой усадки,

водопоглащаемости, кажущейся плотности и механической прочности при сжатии и изгибе. Применение метода окрашивания глинистых суспензий метиленовым голубым с прибавлением КС показало полиминеральность серых и зеленых глин и мономинеральный состав прослая коллоидальной глины, залегающей на границе двух первых разновидностей. Суспензии серых и зеленых глин при окрашивании приобретали цвета, характерные для монтмориллонитовой и гидрослюдистой группы минералов. Все суспензии, изготовленные из образцов маломощного коллоидального прослая, окрашивались в цвета, характерные для минералов группы монтмориллонита.

Сопоставляя результаты химического анализа различных типов глин (табл.3.3), установлен довольно постоянный и близкий между собой состав серых и зеленых глин и отличие химического состава мономинерального монтмориллонитового прослая коллоидальной глины.

Анализируя данные, приведенные в таблице 3.3 можно сказать, что исследуемые бентонитовые глины Каттакурганского месторождения по своему химическому составу близки к огланлинским бентонитам, которые применяются в производстве электро - и технической керамики.

Содержание SiO_2 в исследуемом бентоните меньше, чем у огланлинского бентонита, но по содержанию Al_2O_3 бентонит Огланлинского месторождения несколько уступает. Средний химический состав Каттакурганских серых и зеленых глин (фракции 0,001 мм) почти одинаков и близок к составам известных бентонитовых глин, таких как пыжевские, тазказганские и асканские.

Исследованиями установлено, что набухаемость каттакурганского бентонита 1,5 - 2,5 раза, удельный вес - 2,5 г/см³. Число пластичности - 39, объемный вес - 1,8 г/см³. Анализ гранулометрического состава, произведенный по методу Викуловой М.Ф., показал, что содержание глинистых частиц фракции 0,001 мм доходит до 88%, частиц размером 0,05

Таблица 3.3

Химический состав бентонитовых глин месторождений Узбекистана

Месторождение	Массовое содержание компонентов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	П.п.п.
Дарбазинское	41,6-76,0	6,86-25,88	2,0-14,61	0,30+1,40	0,22-6,26	0,90-14,30	0,38-2,85	0,18-7,5	-	4,68-15,0
Келесское	60,58	11,89	7,06	0,90	2,35	0,43	1,63	2,94	-	10,29
Азкамарское	52,50	17,90	3,56	0,40	3,62	1,20	5,16	0,27	0,28	17,16
Каттакурганское 1	59,56	17,68	3,20	0,50	1,90	0,69	1,44	1,92	0,91	12,04
Каттакурганское 2	45,80	12,55	3,44	0,30	3,52	10,14	1,33	2,00	0,24	10,68
Каттакурганское 3	53,00	15,65	4,34	0,75	3,15	3,45	1,65	2,30	0,28	14,72
Огланлинское	67,44	15,64	1,30	0,25	2,10	4,22	1,23	0,54	0,90	6,74

мм - 3,9%; 0,02 мм - 0,3%; 0,2 мм - 0,11%. Связующая способность (предел прочности на изгиб в сухом состоянии) составляет 15,20 МПа.

Обычно в керамической промышленности для установления пригодности глинистых материалов для производства того или иного вида изделия определяют их керамико-технологические свойства. Число пластичности исследуемого бентонита находится в пределах 37-39 (табл.3.4). Близкие значения данного показателя для проб изучаемых глин свидетельствует о постоянстве или о близости их физико-химических свойств и позволяет отнести их по пластичности к III классу.

Таблица 3.4

Керамико-технологические свойства Каттакурганского бентонита

Показатель	Исходная проба	
	Зеленая	Серая
Влажность, %	8,5	6,8
Число пластичности	39	37
Водозатворение, %	13,8	14,7
Механическая прочность при изгибе воздушно-сухого образца, МПа	15,20	16,21
Воздушная усадка, %	8,05	8,56

Как показали результаты экспериментов (табл.3.4), воздушная усадка образцов, изготовленных только из бентонита, весьма высокая, причем, в процессе сушки происходит деформация образцов, и появляются трещины при малейшем отклонении от режимов сушки. Это происходит вследствие возникновения дополнительных напряжений в зоне высокой влажности и температуры и при быстром повышении давления водяных паров из-за затруднительности движения последних через плотный слой массы.

Отношение бентонита к высоким температурам, т.е. процесс спекаемости, изучалось путем обжига отформованных и высушенных образцов при различных температурах с последующими определениями фазового состава, огневой усадки, плотности, пористости, температуры спекания и температуры плавления. Причем, обжиг осуществлялся в лабораторных муфельных печах в температурном интервале 850-1150⁰С с

выдержкой при максимальной температуре 15 - 20 минут, после чего определялись керамико-технологические свойства обожженных образцов бентонита (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Керамико-технологические свойства исследуемых бентонитов

Пробы каттакурганского бентонита	Влажность, %	Число пластичности	Водозатворения	Воздушная усадка, %	Огневая усадка, %	Водопоглощение, %	Объемный вес, г/см ³	Пористость, %	Прочность при изгибе МПа
Проба 1 зеленая	0,85	30	138	14,5	3,85	20,2	1,74	25,03	90
Проба 2 серая	0,68	37	14,7	13,0	3,63	19,29	1,8	24,14	88,5

Изменения важнейших свойств, характеризующих степень спекаемости керамических материалов (водопоглощение, кажущаяся плотность, механическая прочность при изгибе) образцов из бентонита в зависимости от температуры обжига приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

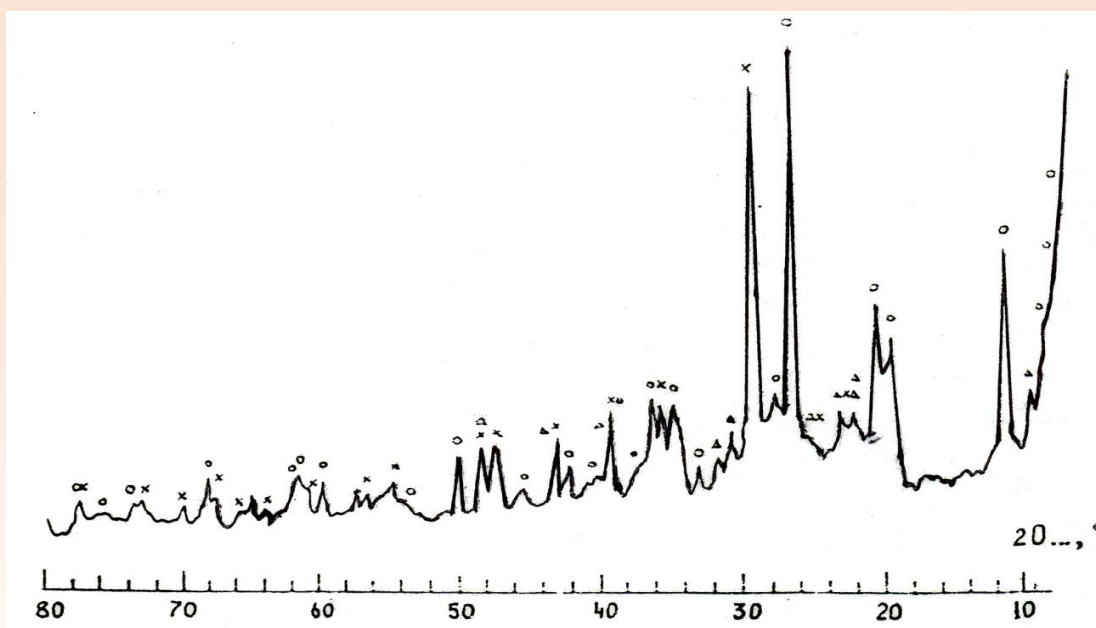
Керамико-технологические свойства бентонита

Наименование показателей	После обжига при температуре, °С				
	950	1000	1050	1100	1150
Огневая усадка, %	9,76	10,68	10,10	9,86	9,05
Водопоглощение, %	6,96	3,32	4,82	8,46	12,5
Кажущаяся плотность, %	1,69	1,84	1,75	1,61	1,33
Механическая прочность при изгибе, МПа	30,42	32,70	30,48	21,03	8,28
Открытая пористость, %	18,95	12,92	30,48	17,88	24,82

С увеличением температуры обжига до 1000⁰С наблюдается постепенное снижение водопоглощения и увеличение значений плотности и прочности на изгиб (σ) до максимального значения 1,82 г/см³ и $\sigma = 32,10$ МПа, соответственно. При температуре 1050⁰С начинается увеличение значений водопоглощения до максимальной температуры обжига. Но

плотность образцов по мере увеличения водопоглощения уменьшается. Однако, механическая прочность образцов при температуре 1050⁰С несколько снижается и далее с повышением температуры происходит её резкое снижение. Учитывая это, можно сказать, что оптимальная температура спекания каттакурганского бентонита составляет 1000⁰С.

Минералогический состав исследуемого бентонита изучен методами электронной микроскопии, петрографическими и рентгенографическими анализами. На рисунке 3.2 приведена рентгенограмма каттакурганского бентонита.



O- монтмориллонит; Δ -кварц; ▲ -микроклин; x - кальцит; ● - каолинит

Рис. 3.3. Рентгенограмма каттакурганского бентонита

Рентгенографическое исследование сырья показывает, что межплоскостные расстояния с $d/n = 0,448; 0,318; 0,270; 0,256; 0,230$ нм соответствуют основному минералу монтмориллонита.

На рентгенограмме обнаружены рефлексы, характеризующие наличие кварца с $d/n = 0,334; 0,245; 0,227; 0,212$ нм, полевого шпата в виде микроклина с $d/n = 0,423; 0,345; 0,320$ нм, каолинита с $d/n = 0,48; 0,343; 0,2495; 0,237; 0,2093; 0,1681$ нм и др.

В таблице 3.7 приводится количественное содержание основных минералов в составе исследуемого бентонита.

Таблица 3.7

Количественное содержание основных минералов в исследуемом бентоните

Минерал	Содержание в пробах бентонита, %	
	Зеленая	Серая
Монтмориλλονит	57	50
Гидролюда	30	36
Каолинит	8	9

Петрографические исследования показали, что каттакурганский бентонит состоит из буроватых агрегатов монтмориλλονита с показателем преломления $N_g = 1,523 \pm 0,002$ и гидролюда, с примесью обломочного материала из угловатых зерен кварца, равномерно распределенных по всей породе карбонатов ромбоэдрической формы слюды биотита, новообразований турмалина, единичных зерен полевого шпата, сфер, обломочных организмов, выполненных опалом и ставролитом.

В глинистой массе равномерно развивается мелкозернистый карбонат, представленный зернами кальцита, размер которых не превышает 0,01 мм, содержание их в породе составляет 10-20%.

На рис. 3.4 приведена микрофотография глины, снятой на электронном микроскопе ЭММА – 2 (x15000).



Рис. 3.4. Электронная микрофотография бентонита (x15000)

На микрофотографии отчетливо видны хлопьевидные чешуйки с расплывчатыми краями, характерные для монтмориллонита. Данные электронно-микроскопического анализа свидетельствуют о присутствии каолинита в бентонитовой глине в виде единичных зерен правильной псевдогексагональной формы, имеющие различную толщину.

На рис. 3.5 приведена дериватограмма исследуемого зеленого бентонита Каттакурганского месторождения. На дифференциальной кривой наблюдается четыре термических эффекта. Первый эндотермический эффект в интервале температур 70-240⁰С с максимумом при 130⁰С связан с выделением межпакетной воды; второй в интервале температур 420-630⁰С с максимумом при 570⁰С связан с разложением структурных групп и возникновением безводной модификации; третий слабовыраженный эндотермический эффект с пиком при 820⁰С связан с разложением безводной модификации монтмориллонита и далее с кристаллизацией шпинели и кристобалита из аморфной фазы.

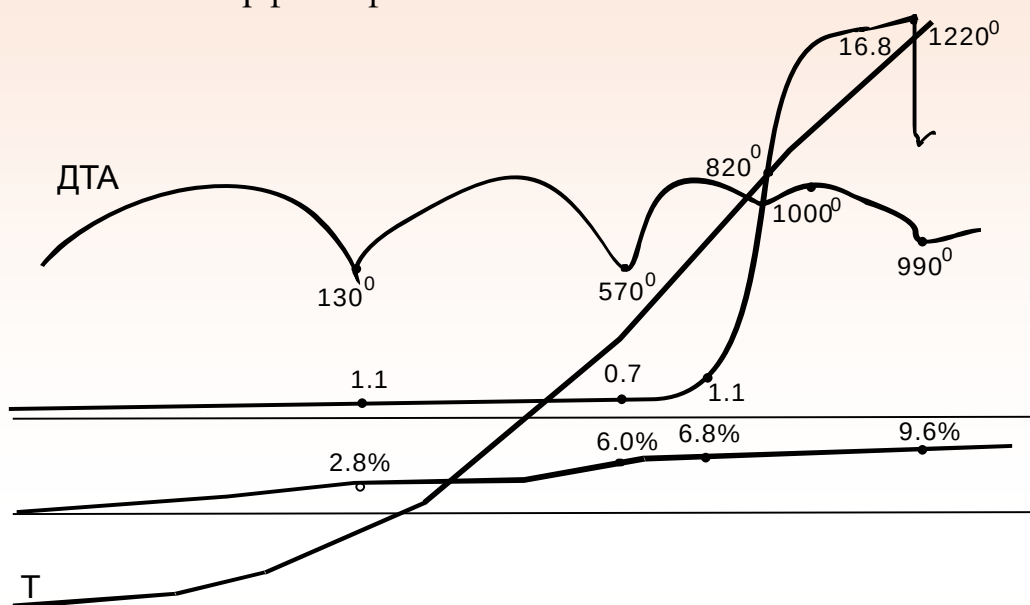


Рис. 3.5. Дериватограмма зеленого бентонита

Кроме того, этот эффект обусловлен окончательным разрушением решетки монтмориллонита. Четвертый, достигающий наибольшего значения при температуре 1195⁰С, связан с образованием расплава, что

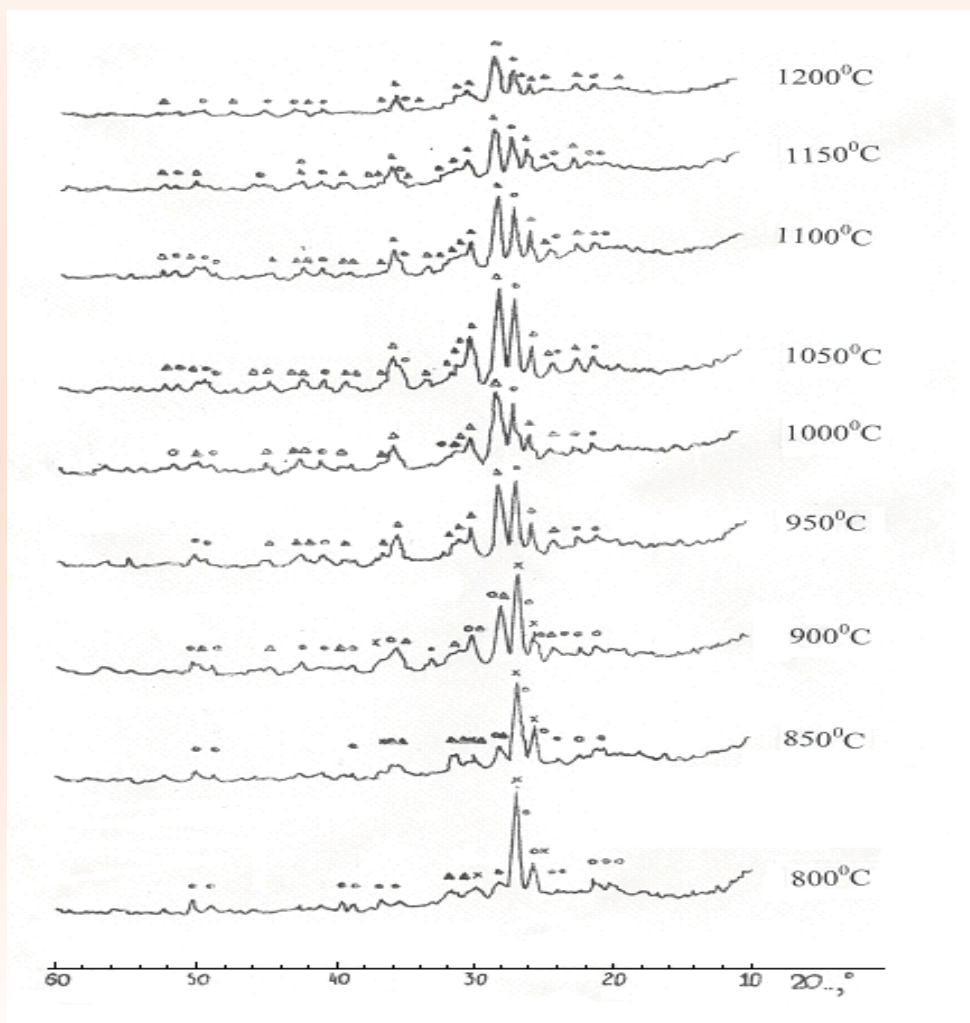
подтверждается резким ростом усадки образца, достигающего при 1140⁰С 16,8%. За третий эндотермический следует экзотермическая реакция в температурном интервале 900-1050⁰С с максимумом при 980⁰С, сопровождающаяся перекристаллизацией аморфных продуктов разложения.

Эта остановка объясняется наличием примеси каолинита. По понижению второго эффекта от 600-680⁰С до 550⁰С и появлению экзотермической реакции в указанном температурном интервале можно сказать, что в минералогическом составе каттакурганского бентонита присутствует каолинит. Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемый бентонит при нагревании ведет себя аналогичным образом по сравнению с широко известными месторождениями бентонитов. Имеющиеся различия в значениях температур для соответствующих эндо- в экзоэффектов, очевидно, объясняются различиями в их химико-минералогическом составе и других физико-химических свойствах.

§ 3.4. Исследование процессов, происходящих при нагревании бентонита

С целью изучения фазовых превращений, происходящих при обжиге бентонита, его образцы были обожжены в температурном интервале 800-1200⁰С с интервалом 50⁰С. По данным рентгенофазового анализа структура образцов из каттакурганского бентонита, обожженных в интервале температур 800-900⁰С, представлена кварцем, ортоклазом, дистеном и небольшим количеством анортита. С повышением температуры обжига до 900⁰С значительного изменения кристаллических образований не наблюдается. На рентгенограмме отчетливо выражены характерные линии межплоскостных расстояний для ортоклаза $d/n = 0,329; 0,347; 0,247; 0,243$ нм, для анортита $d/n = 0,318; 0,294; 0,403; 0,283$ нм, для кварца $d/n = 0,424; 0,334; 0,251; 0,234$ нм, для дистена $d/n = 0,470; 0,347; 0,314; 0,297$ нм и др.

Для образцов из глины (рис.3.6), обожженных при более высоких температурах, характерно наличие кристаллических фаз анортита, кварца и небольшого количества муллита, которое несколько повышается с увеличением температуры обжига до 1200⁰С.



▲ - муллит; Δ - кварц; ○ - дистен; ● - анортит; x - ортоклаз

Рис. 3.6. Рентгенограмма каттакурганского бентонита, обожженного при различных температурах

Как видно из рентгенограммы (рис. 3.6) межплоскостные расстояния, характерные для ортоклаза и дистена, начиная с 950⁰С, исчезают. Рентгеноструктурный анализ показал, что наиболее характерные рефлексы муллита ($d/n = 0,342; 0,288; 0,229; 0,2128$ нм) наблюдаются в интервале температур 950-1050⁰С. Начиная с 1100⁰С, идет уменьшение интенсивности

дифракционных рефлексов муллита, анортита и кварца. Это говорит о том, что после 1100°C в исследуемом бентоните идет процесс плавления.

Установлено, что при обжиге бентонита с преобладающим наличием монтмориллонита и относительно низким содержанием каолинита и гидрослюда, муллит появляется при более низкой температуре (1200°C), в значительно меньшем количестве, чем в образцах огнеупорных и тугоплавких глин, обожженных при более высоких температурах [102; с. 38].

Результатами рентгенофазового анализа установлено, что в обожженных образцах ($800\text{-}1200^{\circ}\text{C}$) бентонита образование муллита происходит при более низкой температуре.

Таким образом, на основании проведенных анализов можно сделать следующие выводы.

1. Химическим анализом установлено, что по химическому составу бентонитовая глина близка к известным бентонитам, которые применяются в производстве электрокерамики. Установлено, что исследуемый бентонит представляет собой монтмориллонитовую глину, сильно набухает и характеризуется высокой дисперсностью. В составе бентонита содержится 50-57% монтмориллонита, 30-36% гидрослюда, 8-9% каолинита. В качестве примесей встречаются кварц, полевой шпат типа микроклина, кальцит, турмалин и сфен.

2. Установлено, что исследуемый бентонит отличается низкой температурой спекания- 1000°C , имеет низкую температуру начала деформации и вспучивания – 1150°C , интервал спекшегося состояния- 50°C . При термической обработке бентонита процесс муллитообразования начинается при более низких температурах (1150°C), чем у огнеупорных и тугоплавких глин. Вследствие этого его можно рассматривать как пламень, интенсифицирующий образование кристаллических фаз, в частности, муллита, в структуре электрокерамики.

3. Благодаря высокой связующей способности, пластичности, каттакурганский бентонит представляет интерес как заменитель огнеупорных глин и связующий компонент в составе электрокерамических масс. В случае получения положительных результатов применение бентонита взамен огнеупорной глины расширяет сырьевую базу, а также снижает себестоимость изделий.

§ 3.5. Характеристика кремнеземсодержащего отхода промышленности

С ростом объемов производства продукции керамической промышленности увеличивается потребность в сырьевых материалах: кондиционных природных глинах, кварцевых и полевошпатовых материалах, кремнеземсодержащих материалах и других. Эффективным способом экономии природных минеральных сырьевых ресурсов является использование отходов различных производств - вторичного сырья.

Керамическая промышленность Узбекистана испытывает острую нехватку высококачественных минеральных сырьевых материалов. Для бесперебойной работы керамической промышленности необходимо обеспечить высококачественными сырьевыми материалами, а запасы последних ограничены. В связи с этим, с целью расширения сырьевой базы возникает необходимость изыскания новых сырьевых материалов и разработки составов масс и технологии получения керамических изделий на их основе. В этом аспекте представляет большой практический и экологический интерес исследования составов и свойств отходов производства с целью определения возможности использования их в качестве добавок в составе масс для получения стеатитовой электрокерамики.

Известны три вида отходов: газообразные, жидкие и твердые. Твердые отходы это бытовые, производственные отходы. К производственным отходам относятся отходы горно-металлургической, химической,

целлюлозно-бумажной, гидролизной и горно-обогатительной промышленности. К ним следует отнести также различные шлаки, фосфогипс, лигнин, кварцевые, полевошпатовые, отходы каолиновых, кварц-полевошпатовых обогатительных фабрик и другие, которые в Узбекистане имеются в достаточно большом количестве. Поэтому, с целью рационального использования и уменьшения количества этих отходов существуют способы их утилизации. Утилизация осуществляется термообработкой и переработкой в полезные материалы и изделия, в том числе для получения композиционных материалов.

При выборе того или иного способа утилизации твердых отходов необходимо учитывать и экономические факторы. Отметим при этом, что немаловажное значение имеет разработка и применение различных химических способов и технологий. Учитывая химический состав и природу отходов, экономические и экологические факторы, в ряде стран применяют термическое разложение, захоронение (компостирование), образование биогазов, источников энергии и др. В ряде развитых стран (США, Франции, Германии, Япония и т.д.) работают заводы по переработке отходов.

В Японии давно существуют предприятия, хорошо оснащенные необходимым оборудованием, по целевой переработке отходов любого состава с использованием таких физико-химических и технологических процессов, которые обеспечивают максимальный как экологический, так и экономический эффект при минимальных затратах финансовых средств.

Наиболее эффективным с точки зрения экономики охраны окружающей среды является метод комплексного использования отходов промышленных предприятий. Это значительно расширяет сырьевую базу промышленности и позволяет создавать производство ряда необходимых продуктов, материалов и изделий.

На территории Узбекистана действуют сотни промышленных предприятий, которые при производстве полезной продукции выбрасывают в отвалы сотни миллионов тонн различных твердых отходов: золошлаков,

шлаков переработки меди, свинца, железосодержащих руд, отходов золотоизвлекательных фабрик, флюоритовых производств, карбонат содержащие отходы, фосфогипс, мраморная мука, отходы углеобогащения, отходы каолиновых и полевошпатовых обогатительных фабрик и другие.

Поэтому вопрос утилизации отходов представляет особую важность для обеспечения экологической безопасности в природе и для здоровья живого организма, в связи, с чем целесообразно проводить их переработку.

С экономической точки зрения выгодно применение переработки отходов с тем, чтобы «отходы» превратились в «доходы», в полезную продукцию, в том числе, в керамические материалы.

Среди сырьевых материалов и твердых отходов ведущее место занимают тальк, бентонит, каолиновые глины, полевые шпаты, доломит, магнезит, кремнеземсодержащие, глиноземсодержащие отходы, которые могут быть потенциальным источником сырья при производстве электрокерамических материалов.

Наиболее эффективным способом экономии природных сырьевых ресурсов является рациональное использование отходов различных производств - вторичного сырья. Рациональное использование отходов производства также способствует снижению себестоимости продукции, не ухудшая ее основных физико-механических свойств, расширению сырьевых ресурсов. Ежегодно по Узбекистану в отвалы выбрасывается около 35 тыс. тонн таких отходов, которые после термической обработки превращаются в дорогостоящее кремнеземсодержащее сырье. Методом [90] химического анализа установлен химический состав необожженного, а также обожженного при 1350°C выдержкой 30 минут при конечной температуре отхода рисоперерабатывающей промышленности. Результаты определения химического состава необожженного и обожженного при 1350°C кремнеземсодержащего отхода зерноперерабатывающей промышленности приведены в таблице 3.8.

Как видно из данных таблицы 3.8, отход рисоперерабатывающей промышленности состоит, в основном, из выгорающих добавок, SiO_2 и других оксидов в незначительном количестве. После процесса термообработки отход состоит из значительного количества SiO_2 и Al_2O_3 . Это показывает, что обожженный отход производства представляет большой интерес в качестве сырья для керамической промышленности.

Таблица 3.8

**Химический состав кремнеземсодержащего отхода
рисоперерабатывающей промышленности**

Наименование сырья	Содержание оксидов, масс %										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3	Ппп	Σ
Необожженный отход	10,3	0,42	0,5	1,22	0,47	0,57	0,36	0,1	0,2	85,50	99,65
Обожженный отход	81,5	13,76	1,58	1,40	1,27	0,15	0,34	-	0,21	0,24	100,45

Петрографическими исследованиями [90; с.21-22] установлено, что обожженный при 1350°C кремнеземсодержащий отход состоит из кристобалита с $N_e = 1,484$; $N_o = 1,487$; тридимита с $N_q = 1,473$; $N_p = 1,469$ и кварца с $N_e = 1,552$; $N_o = 1,540$.

Таким образом, кремнеземсодержащий отход рисоперерабатывающей промышленности представляет большой практический интерес в качестве ценного кремнеземсодержащего сырья. Считаем целесообразно использовать этот отход в производстве магнезиально-стеатитовой электрокерамики в качестве сырья. Применение его в производстве позволит расширить сырьевую базу для электрокерамической промышленности, повысить качество выпускаемых изделий стеатитовой электрокерамики, их надежность и долговечность при эксплуатации.

§ 3.6. Выводы по третьей главе

Исследованы химико-минералогический состав и физико-химические свойства талька.

Исследованы физико-химические процессы, происходящее при нагревании талька.

Проведены исследования химико-минералогического состава и физико-химические свойства бентонита Каттакурганского месторождения.

Исследованы физико-химические процессы, происходящие при нагревании бентонита Каттакурганского месторождения

Приведен химический состав и свойств кремнеземсодержащего отхода промышленности. Петрографическими исследованиями [90] установлено, что обожженный при 1350°C кремнеземсодержащий отход состоит из кристобалита с $N_e = 1,484$; $N_o = 1,487$; тридимита с $N_q = 1,473$; $N_p = 1,469$ и кварца с $N_e = 1,552$; $N_o = 1,540$. Считаем целесообразно использовать этот отход в производстве магнезиально-стеатитовой электрокерамики в качестве сырья.

Глава IV. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНЕЗИАЛЬНО-СТЕАТИТОВЫХ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

§ 4.1. Разработка состава масс магнезиально-стеатитовых керамических композиционных материалов на основе талька, бентонита и кремнеземсодержащего отхода промышленности

Физико-технические характеристики и технологические свойства стеатитовых масс и материалов в большей степени зависят от состава и строения талька.

Для производства стеатитовой керамики применяют высококачественные природные сырьевые материалы промышленных месторождений или обогащенные природные сырьевые материалы, отличающиеся стабильными химическими и минералогическими составами. К числу таких сырьевых материалов относятся тальк, бентонит, глинистые материалы, мел, магнезит и другие. Добавки применяются в виде технических продуктов.

Для получения плотной спекшейся стеатитовой керамики, состоящего только из талька, необходимы высокие температуры обжига. Кроме того, из-за малой вязкости расплава, образующегося при обжиге, узкого интервала спекшегося состояния, усложняется процесс обжига.

В производстве стеатитовых изделий наиболее широкое применение имеет метод пластичного формования и горячего литья. Исходя из имеющихся возможностей, в данной работе принимались методы пластичного формования. При определении шихтовых составов опытных масс ориентировались на литературные данные и химические составы исходных сырьевых материалов, чтобы создавать условия для образования в процессе обжига кристаллической фазы - метасиликата магния в достаточно большом количестве при относительно низкой температуре обжига.

Принятие указанной массы за основу для расчета всех опытных масс обусловлено использованием для ее изготовления сырьевых материалов, применяемых в настоящее время, а также апробированием в заводских условиях с получением положительных результатов. Шихтовые составы опытных масс приведены в табл.4.1.

Таблица 4.1

Шихтовые составы опытных масс

Наименование сырья	Индекс массы								
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉
Каолин ангресский	15	17	20	25	30	20	25	20	20
Тальк Каракалпакии	21	22	20	35	30	35	45	50	55
Тальк обожженный	58	55	54	35	35	40	25	25	20
Бентонит	3	3	3	2	2	2	2	2	2
Кремнеземсодержащий отход	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Углекислый барий (BaCO ₃)	1	1	1	1	1	1	1	1	1

С целью пластификации массы и снижения температуры спекания стеатитовой керамики в шихту решили, вводят высокопластичные материалы каолин и бентонит. Для значительного снижения температуры обжига и получения стеатитовой керамики с требуемыми свойствами в массу добавляли углекислый барий. Все компоненты подвергались отмагничиванию.

В процессе обжига из состава талька удаляется влага, в результате чего происходит интенсивная усадка массы. Для устранения интенсивной усадки масс в процессе обжига, часть талька подвергали предварительному обжигу. Для этого тальк измельчали до размера 1–2 мм, затем обжигали при температуре 1350⁰С с выдержкой при конечной температуре 30 минут.

Для приготовления опытных масс брали бентонит и каолин, визуально их сортировали, а затем подвергали магнитной очистке, смачивали водой и оставляли на 24 часа. С целью достижения одинаковой дисперсности каменные материалы - тальк, кремнеземсодержащий отход и BaCO₃

подвергались тонкому помолу в шаровой мельнице мокрым способом. Соотношение шар : вода : материал = 1:1:1. Помол материалов в шаровой мельнице производился в течение 8-ми часов. Затем в шаровую мельницу добавляли смоченный водой каолин и бентонит и перемешивали. Тонина помола характеризовалась остатком на сите № 006 - не более 0,1%. Готовую шликерную массу подвергали обезвоживанию в гипсовых формах на фильтрпрессных полотнах. Обезвоженную массу обезвоздушивали вручную в лабораторных условиях, затем она подвергалась вылеживанию в течение 24 часов. Изготовление опытных образцов для изучения физико-механических и диэлектрических свойств производилось пластичным формованием из тщательно обработанных вручную масс. Формовались лабораторные образцы для определения керамико-технологических свойств опытных масс и образцов. Для этого формовались кубики размером 14 мм; цилиндры размером длиной 120 мм, $d = 10$ мм; плитки размером 65x35x15 мм; диски с $d = 50$ мм, толщиной 5 мм; диски с $d = 50$ мм, толщиной 5 мм, с лункой $d=10$ мм, пластичным способом. Отформованные образцы подвергались сушке сначала при 40°C, а затем при 105-110°C до постоянного веса. Высушенные образцы подвергались визуальной сортировке, затем обжигу при температуре 1200, 1250, 1300, 1350°C по режиму обжига, принятого в технологии производства стеатитовой электрокерамики.

§ 4.2. Исследование фазового состава опытных образцов, полученных из разработанных электрокерамических композиционных материалов, обожженных при различных температурах

Фазовый состав опытных образцов является особо важным, так как все эксплуатационные свойства зависят от этих составов. Фазовый состав опытных образцов определялся методом петрографического, электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализа.

В настоящее время отсутствуют методы исследований, позволяющие определить экспериментально химический состав фаз, присутствующих в стеатитовой керамике. В связи с этим химический состав опытных образцов определялся методом расчета [92; с.151-161.] на основе химических составов сырьевых материалов, результаты которого приведены в табл. 4.2 и 4.3.

Таблица 4.2

Химический состав исходных сырьевых материалов

Наименование сырья	Содержание окислов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	П.п.п
Ангреский каолин	51,2	35,7	0,28	-	0,14	0,44	0,12	0,21	-	11,85
Тальк Каракалпакии	62,04	0,43	3,23	-	31,75	0,35	-	-	-	2,2
Каттакурганский бентонит	59,56	17,68	3,20	0,50	1,90	0,69	1,44	1,92	0,91	12,04
Кремнеземсодержащий отход	81,5	13,76	1,68	-	1,25	1,42	0,34	0,15	0,24	0,23

Таблица 4.3

Расчетный химический состав опытных образцов

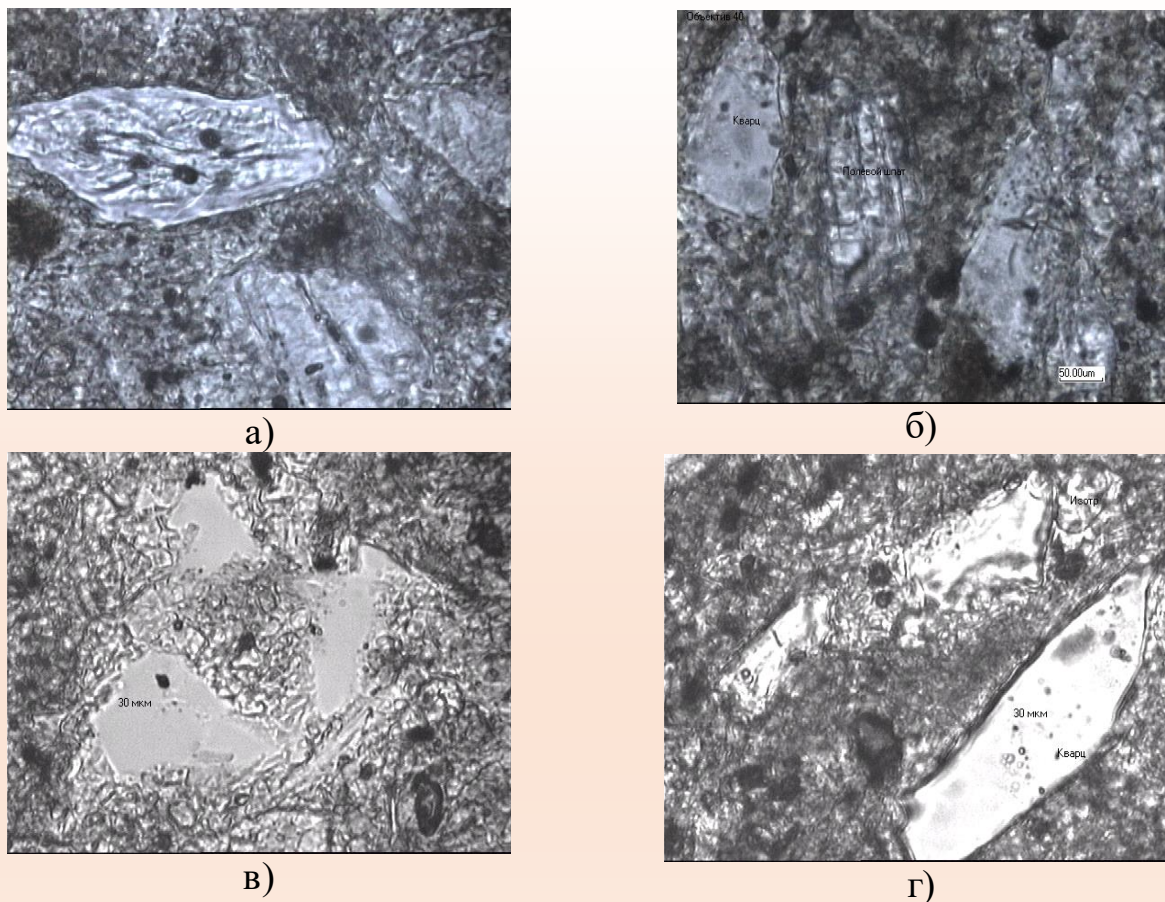
Индекс массы	Содержание окислов, мас %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
M ₁	56,49	7,42	1,14	2,20	29,25	0,20	0,86	0,76	98,32
M ₂	57,28	7,34	1,16	2,32	28,6	0,21	0,89	0,74	98,74
M ₃	58,18	7,39	1,18	2,42	28,8	0,20	0,84	0,75	99,66
M ₄	58,27	7,20	1,18	2,53	27,7	0,21	0,85	0,78	98,82
M ₅	61,45	6,45	1,12	1,95	27,3	0,32	0,26	0,57	98,80
M ₆	58,48	7,22	1,17	1,85	27,2	0,22	0,42	0,59	98,90
M ₇	59,22	7,23	1,15	1,77	26,7	0,22	0,32	0,57	97,18
M ₈	60,04	7,27	1,13	1,79	26,01	0,22	0,30	0,65	97,41
M ₉	60,28	7,29	1,18	1,80	25,6	0,23	0,32	0,64	97,39

Петрографический анализ образцов исследовали на прозрачных шлифах в поляризационном свете и в порошковых препаратах иммерсионным методом.

Результаты петрографического исследования опытных образцов из массы M_1 [119; с.117-122]: а) Образец, обожженный при температуре 1200°C (рис. 4.1 а). Структура образца неоднородная, грубозернистая, имеются поры в значительном количестве. Содержится метатальк с $N_g = 1,575$; $N_p = 1,540$; кварц с $N_e = 1,552$; $N_o = 1,540$, стекловидная фаза, отдельные зерна метакаолинита.

б) Образец, обожженный при температуре 1250°C (рис. 4.1 б). Структура образца неоднородная, мелкозернистая, имеются поры размером 20-25 мкм. В основной массе содержится стекловидная фаза, которая образуется за счет плавления легкоплавких компонентов. В образцах наблюдается появление зерен муллита из продуктов разложения метакаолинита размером 2-3 мкм, зерна кварца размером 20-25 мкм, наблюдается незначительном количестве метасиликата магния. Часть кварца при высоких температурах переходит в α -кристобалит, имеющий $N_e = 1,484$; $N_o = 1,487$.

в) Образец, обожженный при температуре 1300°C (рис. 4.1 в). Структура образца неоднородная, мелкозернистая, имеются поры округленной формы, их величина достигает 20-25 мкм. Основная масса состоит из метасиликата магния, стеклофазы, муллита и кварца. В основной массе распределены зерна метасиликата магния, имеются отдельные участки скоплений мелкозернистого муллита размером зерен 2-3 мкм. Стекловидная масса распределена по всему объему. Содержание кварца несколько уменьшено по сравнению с образцом, обожженным при температуре 1250°C . Содержание зерен кристобалита встречается чаще, что установлено определением показателей светопреломления кварца и кристобалита. Вокруг зерен кварца имеется кайма оплавления.



Температура обжига образцов, °C: а) 1200; б) 1250; в) 1300; г) 1350
Рис. 4.1. Микрофотография опытных образцов из массы М₁ (х 600)

г) Образец, обожженный при температуре 1350°C (рис.4.1 г). Структура микрокристаллическая, плотная, однородная, преобладающая фаза-метасиликат магния размером 1-3 мкм. В основной массе содержатся муллит ($N = 1,578$) с размером зерен 3-4 мкм. Кристаллы новообразований окружены цементирующими тонкими пленками стекловидной фазы. Содержание метасиликата магния по визуальному определению достигает 55-58%. В основной массе содержится незначительном количестве зерна кварца имеющие неправильную осколочную форму. Вокруг зерен кварца имеется кайма оплавления толщиной 8-10 мкм.

Петрографическими исследованиями установлены структура обожженных образцов из стеатитовых композиционных смесей, сведения о присутствии тех или иных кристаллических фаз, их размерах и форме, характер их положения, взаимосвязи между ними и стекловидной фазой.

Электронно-микроскопическое исследование опытных образцов из композиционных смесей. Рентгенографическое исследование даёт результаты о существовании возможных кристаллических фаз и их перехода от одной формы в другую, в зависимости от температуры.

Диапазон петрографических исследований ограничен до увеличения в 600 раз. Для более основательного изучения физико-химических процессов требуется глубокое изучение этих процессов, позволяющее получить более достоверные результаты. Электронная микроскопия выявляет морфологические особенности минералов, т.е. форму, размеры частиц, однородность, микровключения, микроструктуру поверхности и др.

Для решения поставленной задачи нами проведены электронно-микроскопическое исследование опытных образцов из стеатитовых композиционных смесей, обожженные при температуре 1200 и 1250⁰С.

На рис. 4.4 а приведена электронная микрофотография исследуемой стеатитовой композиционной смеси М₁, обожженной при температуре 1200⁰С. Как видно из рисунка, кристаллы сферически округлены, тонкая микроструктура с раковистым изломом переходит к более крупному, крупные кристаллы расположены параллельно и отчетливо выражены отдельными зернами.



а)



б)

Температура обжига образцов, ⁰С : а) 1200; б) 1250

Рис.4.2. Электронная микрофотография опытных образцов из массы М₁

Из рис. 4.2 б видно, что образцы из смеси M_1 , обожженные при 1250°C имеют мелкокристаллическую структуру, кристаллы округлой формы образуют концентрические окружности.

Таким образом, электронно-микроскопический анализ разработанных стеатитовых композиционных материалов показал, что материалы из составов M_1 обожженные при 1200 - 1250°C , мало отличаются друг от друга. Структура мелкокристаллическая, основная масса состоит из кристаллических фаз метасиликата магния, кварца, присутствует муллит. Среди основной массы в незначительном количестве встречаются зерна кварца. Кристаллы формируются при температуре 1200°C в мельчайшем виде и вытягиваются в блоки. При температуре 1250°C кристаллы становятся более крупными, имеют сферическую форму, агрегируются, имеют четкие очертания. По мере повышения температуры обжига образцов из массы M_1 процесс формирования их структуры полностью завершается, усиливается образование метасиликата магния, муллита, кварц частично переходит в кристобалит, стекловидная фаза как бы цементирует эти кристаллические фазы.

Рентгенофазовые исследование фазовых составов опытных образцов. Полученные результаты петрографического и электронно-микроскопического исследований фазового состава опытных образцов позволил получить существенные данные о фазовых образования новых кристаллических и аморфных фаз, об их соотношении, механизме их образования, распределения по объему и другие. С целью точного подтверждения полученных данных, нами проводился рентгенофазовый анализ этих образцов.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе приведены результаты рентгенографического исследования фазового состава опытных образцов, обожженных при различных температурах из композиционных смесей на основе местного сырья и отхода промышленности. Образцы, обожженные при температурах 1200 , 1250 , 1300 , 1350°C , подвергались

рентгенофазовому анализу. Рентгенограммы образцов из массы M_1 приведены на рис.4.3.

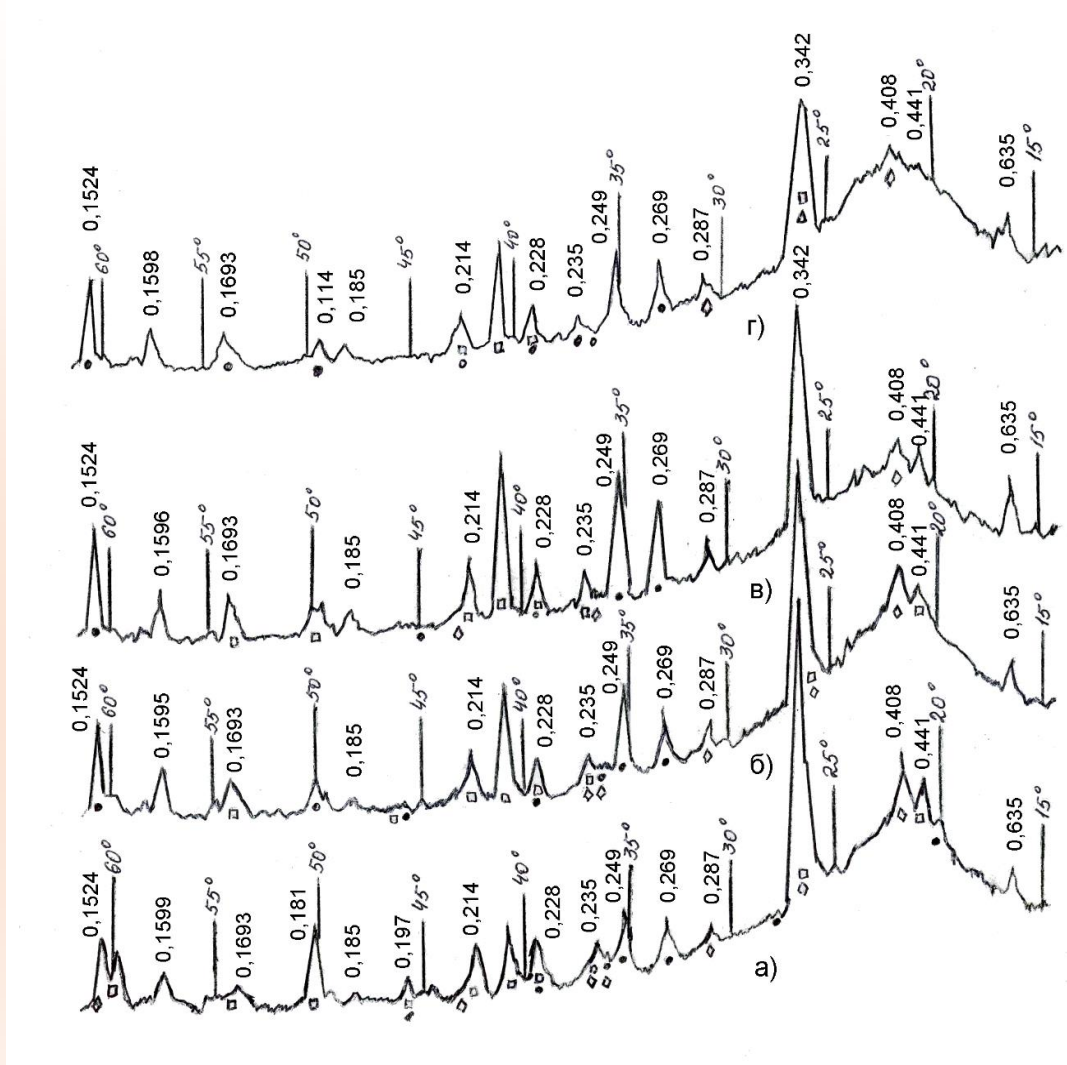
Как видно из рис. 4.3 а, в образцах из композиционной смеси M_1 , обожженных при температуре 1200°C, в виде кристаллических фаз присутствует β -кварц ($d/n = 0,424; 0,334; 0,286; 0,245; 0,227; 0,181; 0,152$ нм), метакаолинит ($d/n = 0,515; 0,739$ нм), метатальк ($d/n = 0,457; 0,248; 0,192$ нм), кристаллическая решетка разрушена, видимо, вследствие плавления легкоплавких компонентов.

В образцах из композиционной смеси M_1 (рис. 4.3 б) обожженных при 1250°C, в виде кристаллических фаз присутствует метасиликат магния-протоэнстатит ($d/n = 0,462; 0,3171$ нм), количество β -кварца уменьшилось ($d/n = 0,424; 0,286; 0,245; 0,212; 0,152$ нм), крестобалит ($d/n = 0,404; 0,314; 0,249; 0,152$ нм), появляется муллит в незначительном количестве ($d/n = 0,286; 0,269; 0,254; 0,188$ нм).

В образцах из композиционной смеси M_1 (рис. 4.7 в), обожженных при температуре 1300°C, отмечено, что кристаллическая фаза протоэнстатита увеличивалось, т.е. появлялись пики ($d/n = 0,462; 0,3171; 0,2725$ нм). Количество муллита значительно больше, содержание β -кварца уменьшалось, а количество крестобалита стало больше, что подтверждается появлением пиков при $d/n = 0,314; 0,243$ нм, присущих крестобалиту.

В образцах из композиционной смеси M_1 обожженных при 1350°C (рис. 4.7 г), отмечается, что основной составной кристаллической фазой является метасиликат магния в виде протоэнстатита с $d/n = 0,462; 0,3171; 0,2725; 0,2117$ нм, содержание β -кварца уменьшается за счет перехода в крестобалит, количество образующегося муллита продолжает увеличиваться, при этой температуре в образцах обнаружены клиноэнстатит с $d/n = 0,2542; 0,2459; 0,2140$ нм.

Образование крестобалита с повышением температуры обжига характеризуется ростом интенсивностей пиков до 1350°C.



Температура обжига образцов, °С: а)1200, б)1250, в)1300, г)1350;
 □ - протоэнстатит; ◇ - клиноэнстатит; ● - энстатит

Рис.4.3. Рентгенограммы опытных образцов из массы М₁

Исследование показало, что на рентгенограммах других составов стеатитовых композиционных смесей, обожженных при различных температурах, наблюдались аналогичные явления процессов фазообразования.

Таким образом, изучение фазовых превращений в структуре стеатитовых композиций, разработанных на основе местного сырья и отхода промышленности, методом рентгенофазового анализа показало, что фазовый состав разработанных стеатитовых электрокерамических

композиционных материалов состоит из кристаллических фаз протознстатита, муллита, кварца, кристобалита.

§ 4.3. Исследование процесса спекаемости магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов

Процесс спекаемости электрокерамических материалов зависит от многих факторов, состава шихты, химических составов исходных компонентов, физико-химических процессов, происходящих при обжиге, характера изменения керамико-технологических свойств и др.

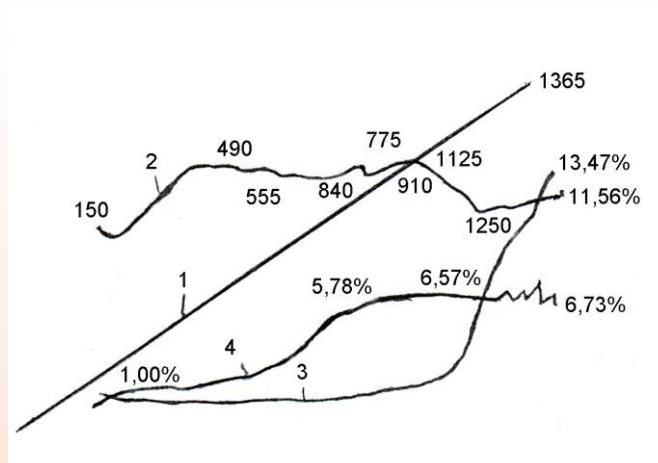
Для получения предварительных данных о поведении опытных масс при обжиге был проведен их комплексный термический анализ. Термографическому анализу подвергались образцы из опытных масс, термограмма опытной массы M_1 приведена на рис. 4.8.

Как видно из термограммы, в процессе обжига наблюдается 5 эндотермических эффектов. Первый эндотермический эффект при 150°C вызван удалением гигроскопической влаги, содержащейся в массе. Второй эндотермический эффект при $495-555^{\circ}\text{C}$ выражен более резко и вызван дегидратацией каолина и бентонита. Третий, четко выраженный эндотермический эффект в температурном интервале $780-845^{\circ}\text{C}$ вызван процессом декарбонизации. Четвертый, весьма слабо выраженный эндоэффект, при 915°C вызван удалением конституционной воды. Пятый эндоэффект при 1250°C вызван дегидратацией талька.

При температуре $1125-1250^{\circ}\text{C}$ происходит падение дифференциальной кривой, что вызывается появлением значительного количества расплава.

На термограмме стеатитовой массы отсутствует экзотермический эффект, связанный с образованием метасиликата магния.

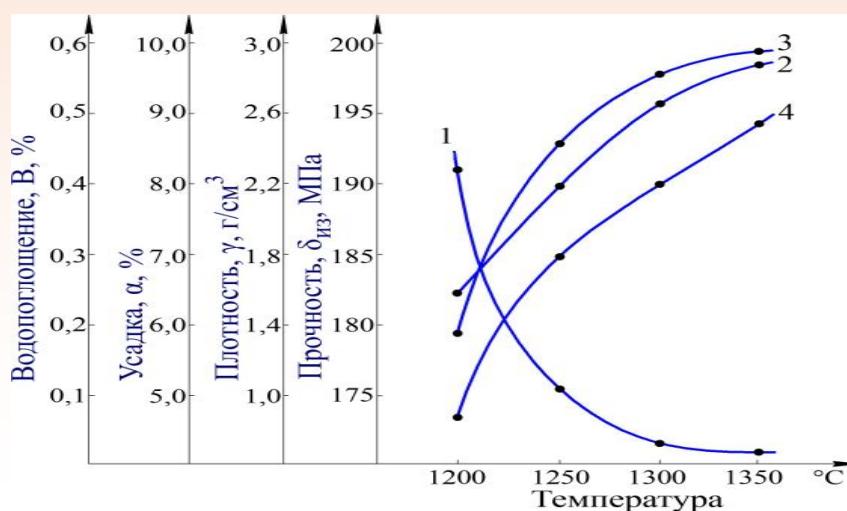
Процесс спекаемости стеатитовых электрокерамических композиций изучался косвенно, то есть путем определения характера изменения керамико-технологических свойств в зависимости от температуры обжига.



1- температурная кривая; 2- дифференциальная кривая;
3- кривая усадка; 4- кривая потери массы

Рис.4.4. Термограмма опытной массы M_1

На рис. 4.5 – 4.7 приведен характер [120; с.44-46] изменения водопоглощения, усадки, плотности, прочности в зависимости от температуры обжига для образцов из массы M_1 , M_2 , M_3 .



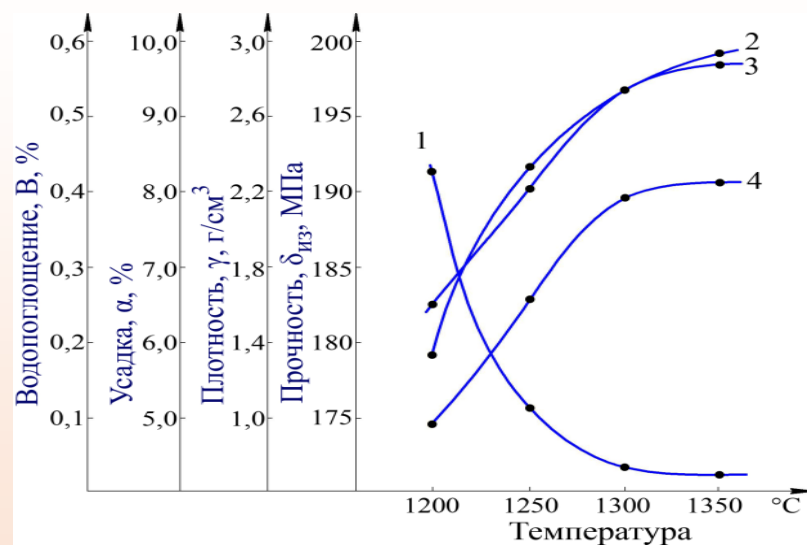
1-водопоглощения; 1-усадка; 3- плотность; 4-прочность

Рис. 4.5. Зависимость водопоглощения (В), усадки (α), плотности (γ), прочности ($\delta_{из}$) стеатитовых материалов состава M_1 от температуры обжига

Анализируя данные, приведены на рис. 4.5, можно условно выделить две стадии в процессе обжига исследуемых составов. Значительное

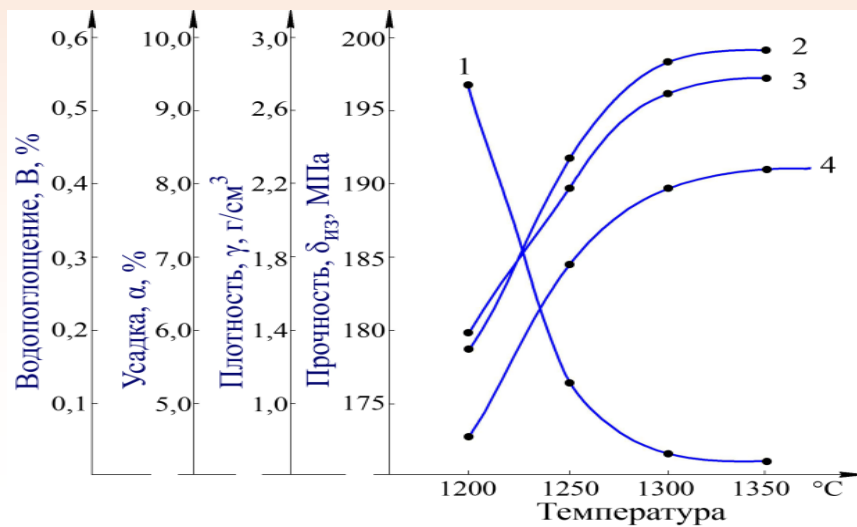
изменение свойств происходит до температуры 1200°C , ниже этой температуры происходит определенное взаимодействие в твердой фазе с продуктами разложения каолинита и кварца. Перенос вещества в этом периоде осуществляется поверхностной и объемной диффузией без участия жидкой фазы. Но на второй стадии спекание происходит с активным участием жидкой фазы, которая заполняет поры между частицами, тем самым играет роль жидкой смазки, облегчающей взаимное перемещение частиц кристаллических фаз. Таким образом, последняя создает стягивающее капиллярное усилие между частицами, обуславливая уменьшение пористости и уплотнение материала.

При температуре 1250°C начинается наиболее интенсивное спекание, т.е. начинается второй период спекания. Образующаяся жидкая фаза в этом периоде содержит в своем составе значительное количество щелочных и щелочноземельных оксидов, которые понижают вязкость расплава, делая его весьма подвижным и агрессивным. Наиболее заметное изменение плотности, прочности, водопоглощения, усадки и др. свойств для масс M_1 , M_2 , M_3 наблюдается в интервале температур $1200-1300^{\circ}\text{C}$. Это можно объяснить увеличением размера зерен, который, в свою очередь, влияет на изменение формы и размера пор, т.е. с уменьшением диаметра пор давление в них возрастает. Дальнейшее увеличение температуры обжига обуславливает быстрое уплотнение исследуемых смесей. До температуры 1350°C в стеатитовых смесях степень уплотнения остается примерно одинаковой. Выше 1350°C наблюдается уменьшение степени уплотнения. Уменьшение плотности выше 1350°C объясняется изменением открытой пористости. Интенсивное образование новых кристаллических фаз в образцах происходит до 1350°C и заканчивается при этой температуре. При температуре 1350°C достигается максимальное значение предела прочности при статическом изгибе опытных образцов, которая выше этой температуры снова снижается.



1-водопоглощения; 1-усадка; 3- плотность; 4-прочность

Рис. 4.6. Зависимость водопоглощения (B), усадки (L), плотности (γ), прочности ($\delta_{из}$) стеатитовых материалов состава M_2 от температуры обжига



1-водопоглощения; 1-усадка; 3- плотность; 4-прочность

Рис. 4.7. Зависимость водопоглощения (B), усадки (L), плотности (γ), прочности ($\delta_{из}$) стеатитовых материалов состава M_3 от температуры обжига

Температура максимального значения прочности совпадает с температурой минимума пористости и водопоглощения. В образцах в температурном интервале 1300-1350⁰С достигается полная смачиваемость твердых зерен образующейся жидкостью, а её количество достаточно для заполнения пор между частицами, и достигается при почти нулевом водопоглощении. С повышением температуры обжига происходит изменение усадки аналогично кривым других свойств. До температуры 1350⁰С в образцах происходит плавное повышение усадки и начиная с 1350⁰С происходит её снижение. Анализируя полученные данные можно сказать, что массы М₁, М₂, М₃ спекаются при 1350⁰С.

При изучении влияния количества и природы кристаллической фазы на свойства стеатита можно сказать, что повышение количества кристаллической фазы до определенной величины сопровождается ростом механической прочности, которая затем понижается. Падение прочности объясняется недостатком стекловидной фазы, необходимой для получения прочного черепка. Отмечается, что прочность стеатита зависит, в основном, от свойств и количества стекловидной фазы и в меньшей степени от прочности кристаллической фазы.

В таблице 4.4 приведены керамико-технологические свойства опытных образцов из опытных масс.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4.4, опытные образцы с различным шихтовым составом по своим керамико-технологическим свойствам отличаются друг от друга и отвечают требованиям ГОСТа. Среди опытных образцов наиболее высокими показателями плотности, прочности, термостойкости и низкими показателями водопоглощения отличаются образцы из массы М₁, М₂, М₃. Эти образцы, обожженные при температуре 1350⁰С, обладают наиболее высокими показателями керамико-технологических свойств по сравнению с образцами из других смесей. Коэффициент термического расширения этих образцов колеблется в пределах $(152-156) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Керамико-технологические и диэлектрические свойства опытных образцов из стеатитовых композиционных смесей

Наименование показателей	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉
Влажность, %	20	21	20	20	21	21	21	21	22
Воздушная усадка при 105-110°C, %	13,5	13,2	13,0	13,6	13,7	13,5	13,7	13,8	13,9
Огневая усадка при 1200°C	6,5	6,4	5,9	5,8	6,2	5,9	6,0	6,1	6,0
1250°C	7,9	7,8	7,9	6,9	7,8	7,6	7,7	7,8	7,9
1300°C	9,2	9,1	9,3	9,4	8,6	9,3	9,4	9,6	9,3
1350°C	9,6	9,7	9,5	9,8	9,8	9,9	10,1	10,2	10,1
Объемная масса, г/см ³	2,66	2,65	2,66	2,60	2,61	2,62	2,64	2,63	2,62
Общая пористость, %	6,30	6,32	6,32	6,35	6,8	7,1	7,1	7,2	7,3
Водопоглощение, %, при 1200°C	0,430	0,415	0,530	0,632	0,535	0,540	0,655	0,660	0,672
1250°C	0,119	0,130	0,110	0,120	0,130	0,140	0,140	0,160	0,172
1300°C	0,021	0,023	0,031	0,020	0,014	0,023	0,034	0,043	0,055
1350°C	0,013	0,014	0,016	0,019	0,012	0,016	0,032	0,036	0,480
Плотность, г/см ³ , при 1200°C	1,32	1,36	1,28	1,38	1,36	1,29	1,42	1,20	1,25
1250°C	2,44	2,48	2,38	2,44	2,48	2,55	2,44	2,55	2,62
1300°C	2,84	2,82	2,84	2,81	2,80	2,79	2,78	2,75	2,71
1350°C	2,88	2,86	2,85	2,84	2,81	2,81	2,80	2,79	2,79
Предел прочности при статическом изгибе, МПа, при 1200°C	173	170	169	168	169	164	165	163	162
1250°C	185	183	178	178	183	178	178	179	177
1300°C	190	190	189	190	182	179	180	180	179
1350°C	195	190	192	192	190	185	186	185	181
КТЛР, $\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	152	154	156	148	158	159	158	160	159
Термостойкость, перепад температур	131	130	129	128	125	124	124	123	120
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20°C, $\cdot 10^4$	18	19	20	21	23	25	25	24	26
Диэлектрическая проницаемость	6,1	6,2	6,3	6,2	6,5	7,0	7,0	7,2	7,2
Удельное объемное эл.сопротивление, $\cdot 10^{13} \text{ ом} \cdot \text{см}$	7	7	6,8	6,3	6,1	5,9	6,2	5,8	6,9
Электрическая прочность, кВ/мм	41	40	39	38	39	40	38	37	38

§ 4.4. Исследование влияние фазового состава на диэлектрические свойства разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов

Свойства стеатитовой электрокерамической композиции зависят от фазового состава исследуемого материала, от количества и химического состава стекловидной фазы.

Ухудшение свойств исследуемых материалов при повышении температуры обжига зависит от состава исследуемого материала. В составе опытных масс, чем больше содержание окислов щелочных материалов (Na_2O и K_2O), тем значительно ухудшаются диэлектрические свойства материала. Эти окислы входят в состав материала с добавками глинистых материалов. Поэтому чем больше глинистых материалов, тем сильнее ухудшаются диэлектрические свойства материала.

На рисунке 4.7 приведен характер изменения тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры обжига и содержания глины в составе материала.

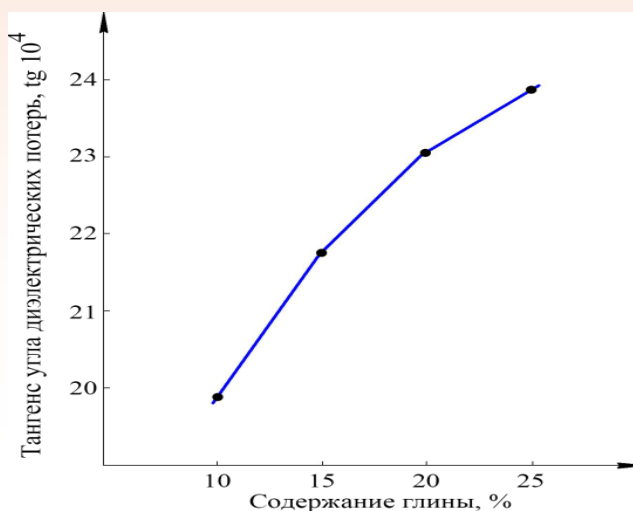


Рис. 4.8. Зависимость тангенс угла диэлектрических потерь от содержания глины в материале

Как видно из рис. 4.8, изменение состава материала и температуры обжига оказывает влияние на значение тангенса угла диэлектрических потерь.

По данным петрографического анализа образцы стеатитовых материалов из составов М₁, М₂, М₃ состоят из кристаллов метасиликата магния и стекловидной фазы. Образцы имеют тонкозернистую структуру, размер кристаллов метасиликата магния от 2-3 до 10 мкм, образцы отличаются друг от друга главным образом количеством метасиликата магния и стекловидной фазы. Кроме того, стекловидная фаза отличается в массах своим составом, так как количество вводимых глинистых материалов различное. С увеличением содержания глины в составе материала увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ). Так как состав стеклофазы оказывает существенное влияние на tgδ, нами были проведены исследования о выявлении влияния количественных соотношений различных окислов в стекле исследуемых стеатитовых материалов на tgδ. Для этого пользовались эмпирическим уравнением для расчета коэффициента молекулярного соотношения (КМС) одновременно всех окислов в составе стекла:

$$\text{КМС}_{\text{стеклофазы}} = \frac{\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Это уравнение выражает отношение нестеклообразующих окислов (R₂O и RO) к окислам - стеклообразователям SiO₂ для силикатного стекла.

Пользуясь этой формулой и данными таблицы 4.4, определялся КМС для опытных масс, результаты которых приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5

Значение КМС опытных масс

М ₁	М ₂	М ₃	М ₄	М ₅	М ₆	М ₇	М ₈	М ₉
0,6018	0,6015	0,5970	0,5312	0,5240	0,5180	0,5165	0,5143	0,5087

На рис. 4.8 приведен характер изменения tgδ от КМС стеклофазы для опытных масс.

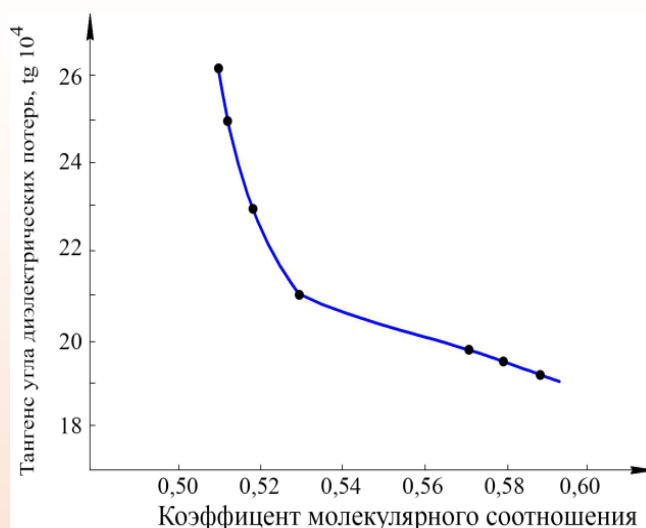


Рис. 4.9. Зависимость $\text{tg } \delta$ от КМС стеклофазы опытных масс

Как видно из рис. 4.9, выявлена зависимость $\text{tg } \delta$ от КМС стеклофазы для исследуемых опытных масс, разработанных на основе талька Каракалпакии и бентонита Каттакурганского месторождения с применением ангренского каолина и отхода промышленности.

Таким образом, установлено, что снижение $\text{tg } \delta$ вызвано увеличением КМС стеклофазы в результате повышения в ней концентрации CaO , MgO и уменьшения SiO_2 .

§ 4.5. Исследование влияния температуры на диэлектрические свойства магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов

В магнезиально-стеатитовых материалах большое значение имеет зависимость диэлектрических свойств материала от изменения температуры нагрева и частоты электрического тока, так как стеатитовые материалы эксплуатируются при повышенных температурах и частотах.

Из многих литературных источников [87; с.18-20, 100; с.28-30.] известно, что с повышением температуры ухудшаются свойства стеатитовых материалов. Ухудшение свойств зависит от многих факторов, и в большей мере от состава стеатитовых материалов. В связи с этим, в данной работе нами исследована зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса

угла диэлектрических потерь от температуры и частоты электрического тока. В таблице 4.6, 4.7, 4.8 и на рис. 4.14 приведены характер изменения диэлектрической проницаемости от температуры [121; с.293-298].

Таблица 4.6

**Результаты измерений диэлектрической проницаемости при 1250⁰С
температурах и частотах для М₁, М₂, М₃**

Индекс массы	Частота кГц	Измеряемая температура, ⁰ С					
		20	50	70	100	150	200
1	2	3	4	5	6	7	8
Массы, обожженные при температуре 1250 ⁰ С							
М ₁	0,3	5,93	6,00	6,16	6,69	10,34	-
М ₂		6,20	6,44	6,63	9,54	-	-
М ₃		6,54	6,23	6,38	6,92	11,25	-
М ₁	1,0	5,85	5,97	6,04	6,38	9,35	-
М ₂		6,08	6,24	6,36	8,66	-	-
М ₃		6,38	6,08	6,23	6,64	9,73	13,07
М ₁	3,0	5,78	5,89	6,00	6,23	8,59	12,01
М ₂		6,00	6,16	6,24	6,84	12,48	12,78
М ₃		5,93	6,00	6,16	6,46	8,89	10,94
М ₁	10,0	5,70	5,85	5,93	6,08	8,06	10,34
М ₂		5,94	6,05	6,16	5,52	10,65	17,73
М ₃		5,93	5,95	6,04	6,30	8,20	9,58
М ₁	30,0	5,70	5,78	5,85	6,00	6,38	9,27
М ₂		5,84	5,96	6,08	6,36	9,54	-
М ₃		5,85	5,89	6,00	6,16	6,46	8,66

Как видно из рис. 4.14, диэлектрическая проницаемость стеатитового материала при повышении температуры возрастает. Тангенс угла диэлектрических потерь (рис. 4.15) стеатитового материала незначительно

повышается до температуры 350⁰С, далее с повышением температуры резко повышается.

Таблица 4.7

**Результаты измерений диэлектрической проницаемости при 1300⁰С
температурах и частотах для М₁, М₂, М₃,**

Индекс массы	Частота кГц	Измеряемая температура, °С					
		20	50	70	100	150	200
Массы, обожженные при температуре 1300°С							
M ₁	0,3	6,63	6,96	7,30	7,96	12,55	-
M ₂		7,06	7,26	7,58	8,47	13,52	-
M ₃		7,06	7,46	7,62	8,52	13,86	-
M ₁	1,0	6,52	6,85	7,02	7,57	9,73	-
M ₂		6,94	7,17	7,35	8,06	10,29	-
M ₃		7,12	7,39	7,46	7,96	10,41	-
M ₁	3,0	6,47	6,69	6,91	7,30	8,68	12,99
M ₂		6,94	7,06	7,29	7,76	8,99	14,05
M ₃		7,06	7,28	7,31	7,71	9,4	13,12
M ₁	10,0	6,36	6,63	6,80	7,08	7,90	9,40
M ₂		6,88	6,99	7,17	7,47	8,23	10,52
M ₃		6,97	7,15	7,22	7,53	8,40	9,73
M ₁	30,0	6,30	6,47	6,63	6,91	7,30	8,29
M ₂		6,76	6,94	7,06	7,29	7,82	9,82
M ₃		6,90	7,09	7,12	7,40	7,96	8,83

Это объясняется тем, что с повышением температуры, во первых, материал нагревается и внутри материала происходит увеличение поляризации и движение зарядов, благодаря чему увеличивается расход электроэнергии внутри диэлектрика на обогрев материала и на движение зарядов.

**Результаты измерений диэлектрической проницаемости при 1350⁰С
температурах и частотах для М₁, М₂, М₃,**

Индекс массы	Частота кГц	Измеряемая температура, °С					
		20	50	70	100	150	200
Массы, обожженные при температуре 1350°С							
M ₁	0,3	6,92	7,15	7,37	8,98	12,77	32,50
M ₂		7,01	7,21	7,48	9,29	12,48	-
M ₃		6,88	7,01	7,13	8,58	11,25	-
M ₁	1,0	6,76	6,97	7,17	8,35	10,32	14,82
M ₂		6,85	7,09	7,24	8,70	10,16	-
M ₃		6,73	6,89	7,01	8,08	9,61	14,19
M ₁	3,0	6,66	6,89	7,09	7,29	9,46	12,81
M ₂		6,81	7,03	7,17	8,27	9,74	-
M ₃		6,66	6,94	6,90	7,19	8,94	12,60
M ₁	10,0	6,62	6,85	6,97	7,13	8,83	10,76
M ₂		6,73	6,93	7,05	7,99	8,82	-
M ₃		6,44	6,74	6,82	7,01	8,51	10,24
M ₁	30,0	6,58	6,74	6,85	7,01	8,53	9,57
M ₂		6,65	6,85	6,93	7,21	8,35	-
M ₃		6,54	6,66	6,74	6,93	8,11	9,30

Увеличение частоты электрического тока оказывает влияние на свойства материала. Исследованы диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) стеатитовой композиции М₁ в диапазоне частот 0,3-30 мгц, результаты которых приведены в таблице 4.9 - 4.11.

Таблица 4.9

**Результаты измерений тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах и частотах
для М₁, М₂, М₃, обожженных при температуре 1250⁰С**

Индекс массы	Частота, кГц	Измеряемая температура, °С					
		20	50	70	100	150	200
М ₁	0,3	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	-
М ₂		$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	-	-
М ₃		$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	-
М ₁	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	-
М ₂		$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	-	-
М ₃		$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$9,4 \cdot 10^{-1}$
М ₁	3,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-1}$
М ₂		$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	-
М ₃		$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$
М ₁	10,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$
М ₂		$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	-
М ₃		$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
М ₁	30,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
М ₂		$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	-
М ₃		$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$

Таблица 4.10

**Результаты измерений тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах и частотах
для М₁, М₂, М₃, обожженных при температурах 1300°С**

Индекс массы	Частота, кГц	Измеряемая температура, °С					
		20	50	70	100	150	200
М ₁	0,3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	-
М ₂		$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	-
М ₃		$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	-
М ₁	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	-
М ₂		$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	-
М ₃		$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	-
М ₁	3,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-1}$
М ₂		$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-1}$
М ₃		$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$
М ₁	10,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$
М ₂		$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$
М ₃		$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$
М ₁	30,0	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
М ₂		$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
М ₃		$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$

Таблица 4.11

Результаты измерений тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах и частотах для M_1, M_2, M_3 , обожженных при температуре 1350°C

Индекс массы	Частота, кГц	Измеряемая температура, °C					
		20	50	70	100	150	200
M_1	0,3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	-
M_2		$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,3 \cdot 10^{-1}$	-
M_3		$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	-
M_1	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	-
M_2		$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	-
M_3		$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-1}$
M_1	3,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$
M_2		$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$
M_3		$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$
M_1	10,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
M_2		$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$
M_3		$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
M_1	30,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
M_2		$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
M_3		$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$

Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ на частоте 1 мГц приведены на рисунке 4.10. Резкое увеличение значений $\text{tg}\delta$ и ϵ во всех исследованных частотных диапазонах начинается при температурах выше 100°C . Полученные температурно-частотные зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ аналогичны промышленным образцам с ионной проводимостью

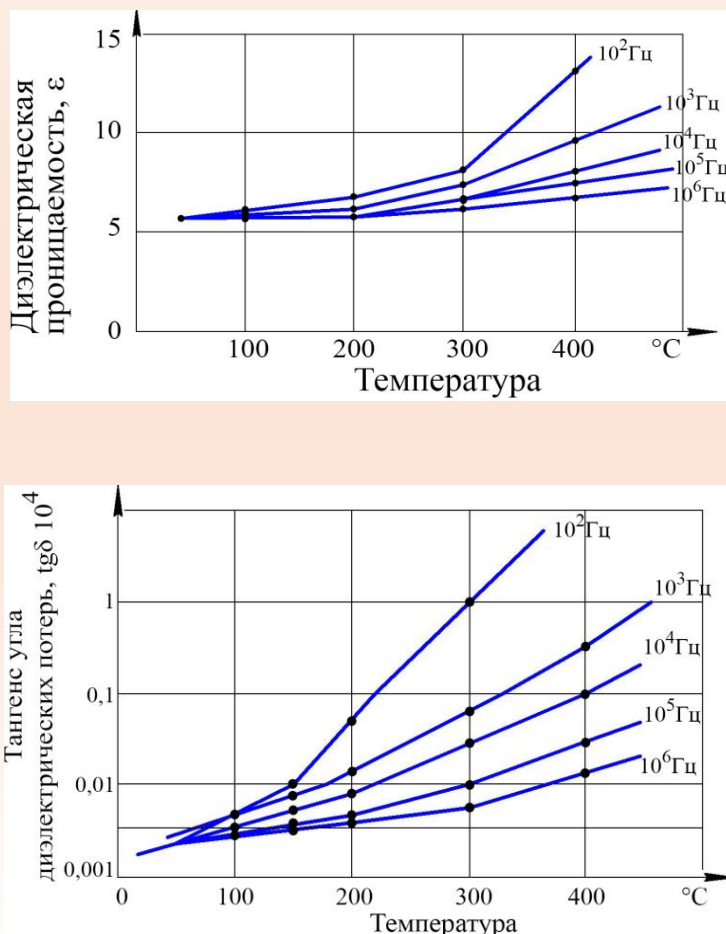


Рис. 4.10. Зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ опытных образцов от частоты тока и температуры

Наименьшее значение $\text{tg}\delta$ и ϵ наблюдается во всех образцах при частоте переменного электрического поля 30 кГц. Наибольшее значение $\text{tg}\delta$ и ϵ имеют все образцы при частоте 0,3 кГц. Характер зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры позволяет предполагать, что он обусловлен преобладающими потерями, вызванными тепловыми релаксационными процессами, связанными с движением слабо связанных ионов щелочных металлов,

содержащихся в стеклофазе. Имеющиеся в фазовом составе последнего поры также влияют на изменение значений этих диэлектрических свойств при высоких напряжениях поля вследствие развития ионизации.

Установлено, что наибольшей зависимостью $\tan\delta$ от температуры обладают образцы из массы M_3 , наименьшей зависимостью из массы M_1 . Это, по-видимому, обусловлено более дефектной структурой материала M_3 , чем M_1 и M_2 . В материале M_1 больше закрытых пор, трещин и других дефектов, которые понижают потенциальный барьер ионов и приводит к увеличению $\tan\delta$ и ϵ .

Кристаллические фазы метасиликата магния, муллита, как основные составляющие фазового состава исследуемого материала M_1 , M_2 , M_3 , относятся к диэлектрикам кристаллической структурой с неплотной упаковкой ионов. Эти же кристаллы характеризуются релаксационной поляризацией и поэтому вызывают повышение диэлектрических потерь.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры можно объяснить тем же механизмом, что и для определения $\tan\delta$.

В таблице 4.12 и на рисунке 4.13 приведены характер изменения удельного объемного электрического сопротивления в зависимости от температуры обжига.

Как видно из рис. 4.13, увеличение частоты электрического тока приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Кроме того, чем больше частота электрического тока, тем меньше зависимость этих параметров от температуры.

Таким образом, исследованиями характера изменения диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь, удельного объемного электрического сопротивления в зависимости от температуры, от частоты электрического тока установлено:

Таблица 4.12

**Результаты измерений электропроводности при различных температурах и частотах
для масс M_1 , M_2 , M_3**

Индекс массы	Температура обжига, °C	Измеряемая температура, °C					
		20	50	70	100	150	200
M_1	1250	$3,03 \cdot 10^{-13}$	$3,03 \cdot 10^{-12}$	$9,08 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$2,96 \cdot 10^{-9}$	$3,60 \cdot 10^{-8}$
M_2		$5,19 \cdot 10^{-13}$	$5,19 \cdot 10^{-12}$	$4,14 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$8,85 \cdot 10^{-9}$	$6,73 \cdot 10^{-8}$
M_3		$3,20 \cdot 10^{-13}$	$3,20 \cdot 10^{-12}$	$2,60 \cdot 10^{-11}$	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$4,17 \cdot 10^{-9}$	$3,97 \cdot 10^{-8}$
M_1	1300	$6,80 \cdot 10^{-13}$	$5,72 \cdot 10^{-12}$	$3,95 \cdot 10^{-11}$	$3,74 \cdot 10^{-20}$	$9,10 \cdot 10^{-9}$	$7,80 \cdot 10^{-8}$
M_2		$4,59 \cdot 10^{-13}$	$1,28 \cdot 10^{-12}$	$3,08 \cdot 10^{-11}$	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$6,43 \cdot 10^{-9}$	$6,19 \cdot 10^{-8}$
M_3		$3,85 \cdot 10^{-13}$	$4,32 \cdot 10^{-12}$	$2,08 \cdot 10^{-11}$	$2,50 \cdot 10^{-10}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$	$5,70 \cdot 10^{-8}$
M_1	1350	$3,37 \cdot 10^{-12}$	$1,35 \cdot 10^{-12}$	$3,37 \cdot 10^{-11}$	$3,10 \cdot 10^{-10}$	$7,74 \cdot 10^{-9}$	$8,40 \cdot 10^{-8}$
M_2		$4,37 \cdot 10^{-13}$	$4,37 \cdot 10^{-12}$	$2,90 \cdot 10^{-11}$	$2,80 \cdot 10^{-10}$	$5,70 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
M_3		$4,18 \cdot 10^{-13}$	$4,50 \cdot 10^{-12}$	$2,40 \cdot 10^{-11}$	$1,70 \cdot 10^{-10}$	$4,41 \cdot 10^{-9}$	$3,86 \cdot 10^{-8}$

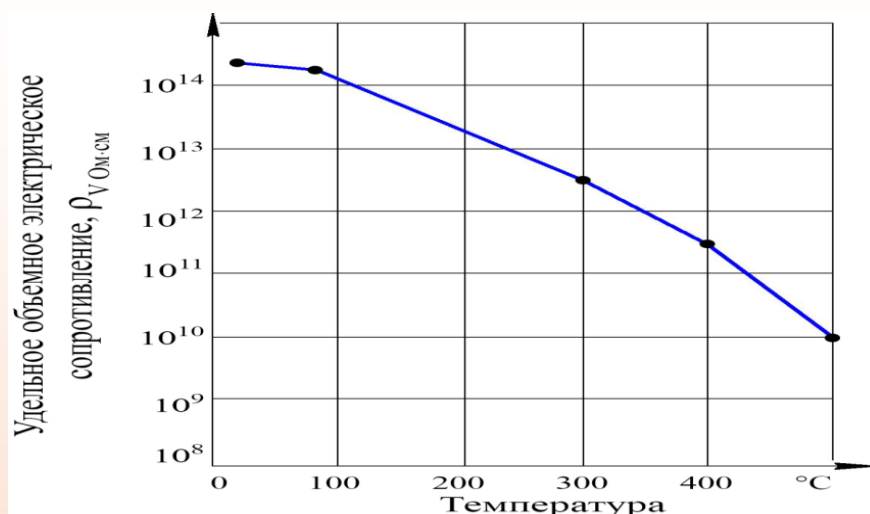


Рис. 4.13. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры обжига

- а) тангенс угла диэлектрических потерь опытных образцов зависит от температуры, причем до температуры 300⁰С он возрастает незначительно, а при дальнейшем повышении температуры резко возрастает;
- б) диэлектрическая проницаемость опытных образцов увеличивается прямопропорционально в зависимости от температуры;
- в) увеличение температуры также оказывает влияние на удельное объемное электрическое сопротивление опытных образцов, т.е. удельное объемное электрическое сопротивление значительно уменьшается с увеличением температуры;
- г) диэлектрическая проницаемость с увеличением частоты электрического тока при определенных температурах уменьшается, а при определенных значениях частоты электрического тока этот показатель увеличивается с увеличением температуры. Аналогичный характер изменения наблюдается у тангенса угла диэлектрических потерь в более интенсивной форме.

§ 4.6. Выводы по четвертой главе

Разработаны и определены оптимальные составы масс магнезиально-стеатитовых керамических композиционных материалов на основе талька, бентонита и кремнеземсодержащего отхода промышленности.

Исследованы фазовые составы опытных образцов, полученных из разработанных электрокерамических композиционных материалов, обожженных при 1200, 1250, 1300 и 1350⁰С температурах. Показано, что фазовый состав разработанных стеатитовых электрокерамических композиционных материалов состоит из кристаллических фаз протоэнстатита, муллита, кварца, кристобалита.

Исследовано процесс спекаемости опытных образцов из магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов. Среди опытных образцов наиболее высокими показателями плотности, прочности, термостойкости и низкими показателями водопоглощения отличаются образцы из массы М₁, М₂, М₃. Эти образцы, обожженные при температуре 1350⁰С, обладают наиболее высокими показателями керамико-технологических свойств по сравнению с образцами из других смесей.

Исследованы зависимости фазового состава на диэлектрические свойства разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов, установлено, что снижение тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) вызвано увеличением коэффициента молекулярного соотношения (КМС) стеклофазы в результате повышения в ней концентрации CaO, MgO и уменьшения SiO₂.

Исследованы влияния температуры на диэлектрические свойства магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов. Показано, что увеличение частоты электрического тока приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Кроме того, чем больше частота электрического тока, тем меньше зависимость этих параметров от температуры.

Глава V РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-СТЕАТИТОВЫХ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

§ 5.1. Разработка энерго-ресурсосберегающей технологии получения созданных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов

Для приготовления опытных масс использовался тальк Каракалпакии, Ангренский каолин, бентонит Каттакурганского месторождения, производственный отход рисоперерабатывающей промышленности и углекислый барий. На рисунке 5.1 приведена технологическая схема приготовления керамических масс.

Каолин предварительно измельчали до размера частиц 1-2 мм. Тальк подвергали грубому дроблению до размера частиц не более 100 мм, затем среднему дроблению до размера частиц 20 мм и грубому помолу до размера частиц 2-3 мм.

С целью снижения усадки тальк подвергали предварительному обжигу при 1350⁰С, затем в состав массы ввели часть талька в обожженном и часть - в сыром виде. С помощью лабораторных весов взвешивали тальк, отход производства и загружали в шаровую мельницу, где осуществлялся тонкий мокрый помол в присутствии воды и мелющих уралитовых шаров. Соотношение шар:вода:материал= 1:1:1. Помол осуществлялся в течение 10 часов, затем сюда же загружали каолин. Для обеспечения пластичности массы добавляли бентонит, для снижения температуры обжига в состав массы вводили 1% углекислого бария. Тонина помола опытных масс характеризовалась остатком на сите № 006 - 0,1%. Готовая масса в виде шликера подвергалась хранению в смесительных бассейнах.

Шликер из смесительного бассейна подается на обезвоживание в фильтрпресса до получения пластичной массы.

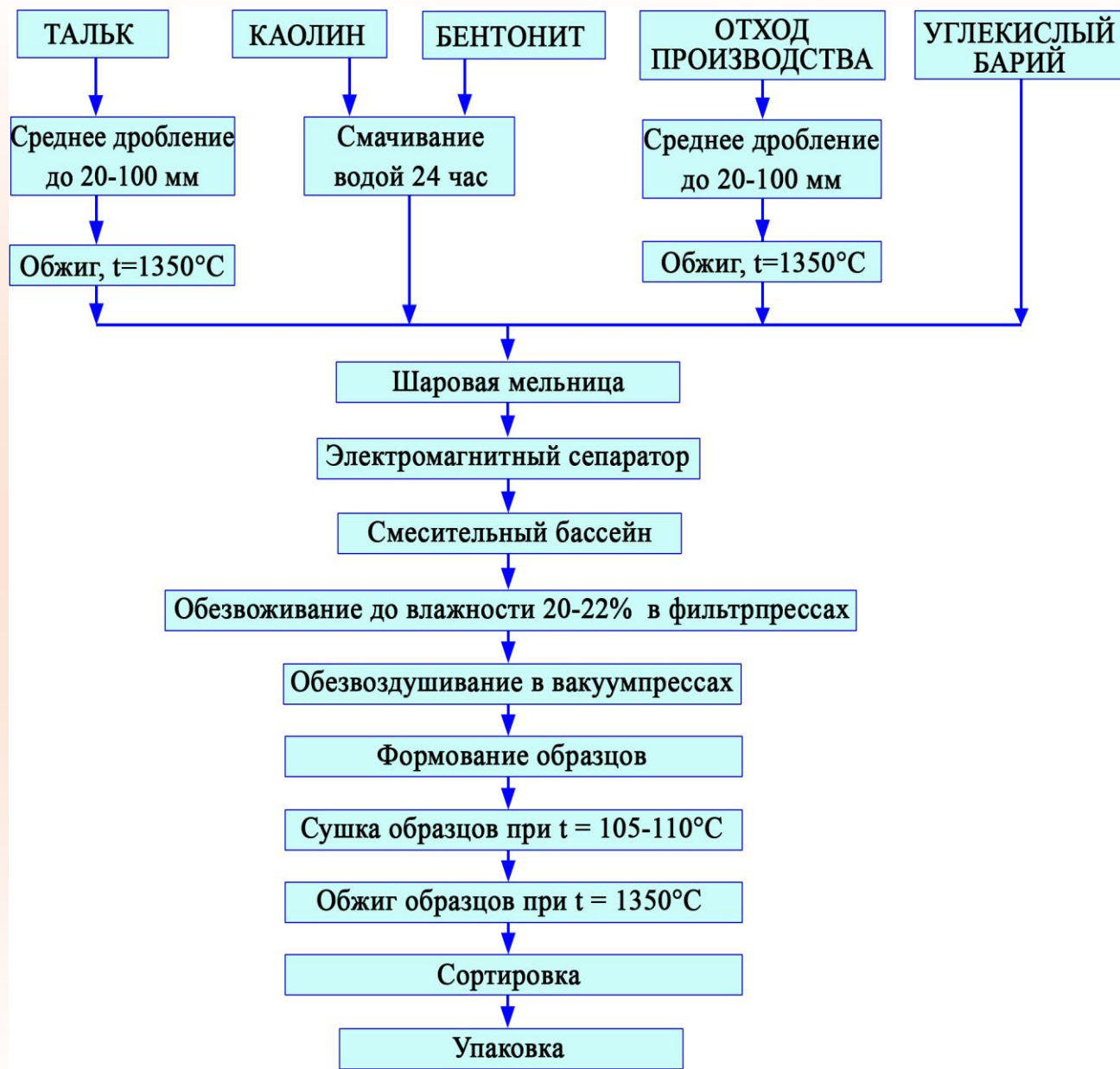


Рис. 5.1. Технологическая схема получения композиционных элеткрокерамических материалов

Пластичную массу подвергали обезвоздушиванию в вакуумпрессах в заводских условиях. Затем для определения керамико-технологических свойств по пластичной технологии отформовывали образцы в виде кубиков, балочек, дисков и др. Отформованный сырец подвергали сушке в сушильном шкафу сначала при 40⁰С, а затем при температуре 105-110⁰С до постоянного

веса. Высушенные образцы сортировали визуально, а затем подвергали обжигу в лабораторной электрической печи.

§ 5.2. Опытное-производственное апробирование разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов

С целью разработки технологии изготовления стеатитовых композиционных электрокерамических масс на основе исследуемых сырьевых материалов и определения основных технологических и физико-технических свойств стеатитовых электрокерамических композиций на НПО «РМиТС» АО «Алмалыкский ГМК» было проведено производственное апробирование опытных стеатитовых электрокерамических масс с изготовлением стеатитовых электрокерамических изделий.

Как ранее отмечалось, в результате исследования физико-механических свойств обожженных электрокерамических материалов были определены оптимальные составы стеатитовых электрокерамических масс на основе талька, каолина, бентонита, отхода промышленности, которые имели наилучшие показатели механической прочности, объемной массы, диэлектрических свойств и другие. Поэтому для проведения производственного апробирования были приготовлены вышеуказанные массы в количестве 1000 кг, состав которых приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Шихтовой состав магнезиально-стеатитовой электрокерамической композиционной массы

Сырьевые материалы	Индекс масс, в %		
	М ₁	М ₂	М ₃
Тальк Каракалпакии	21	22	20
Тальк обожженный	58	55	54
Каолин Ангренский	15	17	20
Бентонит Каттакурганский	3	3	3
Кремнеземсдержавший отход	2	2	2
Углекислый барий	1	1	1

Приготовление опытных стеатитовых электрокерамических масс осуществлялось в условиях НПО «РМиТС» АО «Алмалыкский ГМК». После обезвоживания влажность пластичной массы составляла 21-22%. Далее опытные массы подвергали вакуумированию и затем из них были отформованы изоляторы [121; с. 293-298].

Отформованные изделия подвергались сушке до остаточной влажности 10-12%. После сушки изделия подвергались оправке и затем высушивались до конца, при этом остаточная влажность изделий составляла 1-2%.

Стеатитовые электрокерамические изделия из массы M_1 , M_2 , M_3 обжигали в печах при 1300-1350⁰С температуре в течение 24 часов. Выдержка при конечной температуре в обоих случаях составляла 1,5 часа. После обжига готовые изделия подвергались испытаниям согласно требованиям ГОСТа 24409-80. Результаты определения керамико-технологических свойств опытных стеатитовых элеткрокерамических материалов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Керамико-технологические и диэлектрические свойства стеатитовой электрокерамической композиции

Наименование показателей	Требования по ГОСТу	Показатели
Пористость, %	-	0,32
Плотность, г/см ³	-	2,85
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	120	188
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	20	29
Диэлектрическая проницаемость	5-7	6,5
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$, 10^{-4}	25	22
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом · см	$\cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^{13}$

В результате производственного апробирования выявлено, что данную технологию производства стеатитовых электрокерамических композиций из

опытных масс можно применять для производства электроизоляционных материалов.

Использование местных сырьевых материалов: каолина ангреновского, талька Каракалпакии, обожженного талька, бентонита Каттакурганского месторождения и производственного отхода, в производстве электрокерамических композиционных материалов способствует повышению механической прочности и диэлектрических свойств.

Таким образом, как видно из данных таблицы 5.2, керамико-технологические и диэлектрические характеристики, полученных в производственных условиях, отвечают требованиям ГОСТа 20419-83 для производства стеатитовых электрокерамических композиций.

§ 5.3. Техничко-экономическая эффекиивность разработанных магнезиально-стеатитовых элеткрокреамических композиционных материалов

Расчет производиоли по методике определения экономической эффекиивности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений.

Расчет экономической эффекиивности по получению электротехнических изоляторов типа ШФ-10 с использованием местных сырьевых материалов Узбекистана производиоли в сравнении с Гжельским заводом «Электроизолятор».

Разработанные составы масс отличаются от производственных масс использованием местных сырьевых материалов и отхода производства, а также низкой температурой обжига на 50⁰С. Годовая производительность завода, учитывая потребности спроса на изолятор в Республике Узбекистан, принимали 50 т в год.

В данной работе предлагается замена только сырьевых материалов, расчет капиталовложений не производиоли. Учитывая, что на изоляторном

заводе 50% затрат приходится на долю сырьевых материалов, определяли разницу в расходах на эти материалы.

Таблица 5.3

**Исходные данные для проведения расчета стоимости
разработанной массы КМ₃**

Наименование сырья	Содержание в массе, %	Стоимость 1 т. сырьевых материалов, сум	Затраты на 1т. массы, сум	Потребность в год, т	Стоимость материалов на годовой выпуск, сум
Тальк Каракалпакии (сырой)	20	1 601 400	32028000	10	1601400000
Тальк обожженный	54	1 800 000	97200000	27	4860000000
Каолин ангренский	20	10 000 000	200000000	10	10000000000
Бентонит каттакурганский	3	350 000	1050000	1,5	52500000
Рисоперерабатывающей отход	2	1 000 000	2000000	1	100000000
Углекислый барий	1	16 000 000	16000000	0,5	800000000
Итого:	100	30 751 400	348278000	50	17413900000

Основываясь на данные таблицы 5.3 определяли ожидаемую экономическую эффективность, которую можно достичь при использовании опытной массы М₃ :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= (C_1 - C_2) \times A = (380350000 - 348278000) \times 50 = 21272000 \times 50 = \\ &= 1\,063\,600\,000 \text{ сум в год} \end{aligned}$$

где: С₁ – расходы на сырье для приготовления 1 т заводской массы;

С₂ – расходы на сырье для приготовления 1 т разработанной массы М₃;

А – условно полученная потребность керамическую массу в год.

От выпуска и применения 1т композиционных электрокерамических изоляторов экономический эффект составил 21272000 сум, а при получении 50т материала ожидаемая экономическая эффективность составляет 1063000000 сум в год.

§ 5.4. Выводы по пятой главе

Разработана энерго-ресурсосберегающая технология получения разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов и изделий из них с использованием местного сырья и отхода промышленности.

Проведены опытно-производственные испытания разработанных магнезиально-стеатитовых электрокерамических композиционных материалов и изделий на их основе.

Расчитана технико-экономическая эффективность разработанных магнезиально-стеатитовых композиционных материалов и изделий из них. Ожидаемая экономическая эффективность составила 1063600000 сум в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлен химико-минералогический, гранулометрический состав Каракалпакского талька, изучены физико-химические и технологические свойства Каттакурганского бентонита с помощью комплексных физико-химических анализов.

2. Выявлено, что при нагревании талька до 1350 °С образовывались мета- и ортосиликаты магния.

3. Разработан оптимальный состав стеатитовой электрокерамической композиции на основе местного сырья: талька, бентонита, каолина и кремнеземсодержащих отходов.

4. Установлено, что фазовый состав созданной стеатитовой электрокерамической композиции содержит метасиликат магния, муллит, кварц, кристобалит и стекловидные фазы, заполняющие промежуток между частицами кристаллической фазы.

5. Выявлено, что использование Каракалпакского талька, Каттакурганского бентонита, кремнеземсодержащих отходов промышленности в составе стеатитовой электрокерамической композиции приводит к снижению температуры обжига на 50 °С по сравнению со стандартной, что позволяет экономить топливно-энергетические ресурсы и удешевлять готовую продукцию.

6. Разработана эффективная технология на основе пластической технологии производства стеатитовых электрокерамических композиционных материалов на основе местного сырья Узбекистана (тальк, бентонит, каолин, отхода рисоперерабатывающей промышленности).

7. Установлено, что разработанные магнизиально-стеатитовые композиционные электрокерамические материалы расширяют сырьевую базу отрасли и повышают экономическую эффективность АО «Алмалыкский ГМК».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».
2. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности. /Учебное пособие, г. Екатеринбург, Изд. Уральского универ-та, в 2 ч. Ч1, 2019, -124с.
3. Гузман И.Я. Тенденция развития производства изделий из тонкой керамики //Стекло и керамика. –М, 1985. - №4. -С. 29-30.
4. Зонов А.В., Дубравин В.И., Харитонов Ф.Я. Оптимизация состава стеатитового материала //Стекло и керамика. –М, 1984. - №8. -С. 23-25.
5. Матренин С. В. Исследование свойств оксидной керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 2009. 24 с.
6. Фрош Г., Фролов Ю.Г., Гузман И.Я. Устойчивость суспензий из частиц талька. //Стекло и керамика. –М, 1984. - №5, -С. 19-22.
7. Шапиро Л.Е., Харитонов Ф.Я., Пешкова Н.В. Способ приготовления барийсодержащей стеатитовой массы. А.С. №1625853, 07.02.91. Б №5.
8. Humidity sensing properties of steatite ceramic containing B_2O_3 / Şentürk E. [et al.] // Sensors and Actuators A. 2016. № 240. P. 80–84. С. 2281–2282.
9. Перепелицын В.А., Белозоров М.М., Сизов В.И. магнезиально-силикатный огнеупор. А.С. № 1682350, 07.10.91. Б №37.
10. Симонов К.В., Гапонов Я.Г., Стрелов И.А. Способ изготовления пористых магнезитовых огнеупоров. А.С. № 1079640, 15.03.84. Б №10.
11. Okada K. Low temperature preparation and machinability of porous ceramics from talc and foamed glass particles // Journal of the European Ceramic Society. 2009. № 29. P. 1047–1052. 118 Список библиографических ссылок
12. Бабков Н.М., Дятлов Е.М., Самуйлов В.Н. Шихта для изготовления керамического материала. А.С. № 4450327, 15.09.90. Б №34.

13. С. А. Журавлев, Б. Л. Красный, В. Г. Коробочкин. Патент. №2182568 РФ. Шихта для получения пористого керамического материала [Текст] /; заявл. 16.06.2000; опубл. 20.05.2002.

14. Р.И. Абдуллаева. «Новые сырьевые материалы для производства электрокерамики».- Ж. «Композиционные материалы».- 2009 г.-№4.-С.

15. Шапиро Л.Е., Харионов Ф.Я., Макаров В.А. Шихта для получения керамического материала. А.С. № 4375536, 07.08.89. Б №29.

16. Савченко Ю.И., Перепелицын В.А., Усманов М.А. Огнеупор. А.С. № 780336, 30.08.85. Б №32.

17. Кириллин Е.Н., Титов В.И., Чижикова А.Н. Вакуумплотный форстеритовый керамический материал. А.С. № 632671, 15.11.78. Б №42

18. Карманов В.А., Паничев В.П. Керамическая шихта. А.С. №610828, 15.06.78. Б №22.

19. . Mao H. Thermodynamic assessment of the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system // J. Mater. Res. 2005. V. 27-30

20. Баранцева С.Е., Ситонов А.А., Степанчук А.А. Керамическая масса. А.С. № 4284201, 15.01.89. Б №2.

21. Şentürk E. Humidity sensing properties of steatite ceramic containing B₂O₃ . // Sensors and Actuators A. 2016. № 240. P. 80–84. С. 2281–2282.

22. Суворов С.А., Макаров В.Н., Сеннова Т.А. Огнеупорная масса. А.С. № 4239749, 23.12.88. Б №47/

23. Mirhadi S.M., Forghani A., Tavangarian F.A. Modified method to synthesize single-phase forsterite nanoparticles at low temperature // Ceramics International. 2016. № 42. P. 7974–7979.

24. Kharaziha M., Fathi M.H. Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone tissue engineering materials // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2010. Vol. 3. P. 530–537.

25. Суворов С.А., Сеннова Т.А., Коропкин С.Л. и др. Форстеритовый огнеупор. А.С. № 4207668, 23.02.88. Б №39.

26. Савченко Ю.И., Перепелицын В.А., Степанова И.А. Магнезильно-силикатный огнеупор. А.С. № 4005269, 07.12.87. Б №45.

27. 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. № 24. Р . 3817–3821.

28. Снегирев А.Н., Фотиев А.А., Раева И.С. Способ получения форстеритовой керамики. А.С. № 3857002, 30.11.87. Б №44

29. Выдрина Ж.А., Никифоров А.Я. Вислогузова Э.А. и др. Шихта для изготовления форстеритовых огнеупоров. А.С. № 2134808, 15.04.77. Б №14.

30. Veda Hiso, Sasoki Hisashi, Nuhara Koichi. Композиционный керамический материал и способ его изготовления. Пат.5130277, США, МКИ⁵CO4B 35/04 №393937, заявл.15.08.89. опубл. 14.07.92.- №63-294676.

31. Van Tarayuki, Ohya Tarahashi Yasutaka. Низкотемпературная кристаллизация форстерита и ортоэнстатита.//Amer.Ceram.Soc. 1999, 82. -№1, с.22-26.

32. Манакова Н.А., Никитина Т.А., Дробозина Т.Д. Шихта для изготовления керамического материала. А.С. № 2101546, 05.12.76. Б №45.

33. Абдуллаева Р.И., Негматов С.С., Тулаганова В.С. Исследование процесса, происходящего при нагревании талька //Композиционные материалы,-Ташкент, 2004. - №3. -С. 22-23.

34. Туляганова В.С., Саидов М.М., Абдуллаев Ж.З. Исследование структуры стеатитовых электрокерамических материалов из местного сырья //Композиционные материалы. -Ташкент, 2001. - №4. -С. 34-37.

35. Абдуллаева Р.И., Тулаганова В.С., Эргашев Э.И., Саидов Р. Процесс фазообразования при обжиге композиционного материала для стеатитовой керамики на основе сырья Узбекистана //Композиционные материалы. - Ташкент, 2003. -№1. -С. 25-26.

36. Абдуллаева Р.И., Негматов С.С., Тулаганова В.С., Каримов И.Н. Петрографическое исследование магнийсодержащих электрокерамических

композиционных материалов на основе местного минерального сырья
//Композиционные материалы. -Ташкент, 2004. -№2. -С. 4-5.

37. Souk V., Tienwerktechnik, 1960, -№1, -С.1-5.

38. Okada K. Low temperature preparation and machinability of porous ceramics from talc and foamed glass particles. // Journal of the European Ceramic Society. 2009. № 29. P. 1047–1052. 118 Список библиографических ссылок.
Тальк и пеностекло

39. Аветиков В.Г., Зинько Э.И. и др. Интервал спекщегося состояния и вязкость стеатитовых материалов //Стекло и керамика. -М, 1970, №5, -С.30-32.

40. Кингери У.Д. Введение в керамику. –М.: Промстройиздат,1967.- С.221-228.

41. Выдрик Г.А., Орлова Р.Т. Бузектинский тальк как сырье для стеатитовой керамики. Новое в электрокерамике вып.7, ВНИИЭМ, 1966, -С. 17-22.

42. Yeda Hisao, Sasaki Hirashi, Nuhara Koichi. Комозиционный керамический материал и способ его приготовления. Пат. 5130277 США, МКИ⁵ С04 В 35/04. №393937, заявл.15.08.89. опубл.14.07.92. №63-294676.

43. Будников П.П., Выдрик Г.А., Орлова Р.Г. Зависимость некоторых физических свойств стекла стеатитовых материалов от их состава //Стекло и керамика, 1967. -№5 -С.23-26.

44. Выдрик Г.А., Орлова Р.Т. Бузектинский тальк как сырье для стеатитовой керамики. Новое в электрокерамике вып.8, ВНИИЭМ, 1967, -С. 28-31.

45. Gene H, Hearting R, Cook I, “Physical properties crystalline phases in low-loss steatite”, Ceramic Age, 1963, 79, №1 –с. 47-52.

46. Борисова А.Ю., Зинько Э.И., Медведовская Э.И.и др. Электрокерамические стеатитовые материалы. Информстандартэлектро. -М, 1968, -С. 1-43.

47. Борисова А.Ю., Зинько Э.И., Медведовская Э.И. Исследование свойств стеатитовых материалов. –М, Электронная техника. 1967, серия 14, вып.6. –С. 117-123.

48. Муминов М.И., Аширов Э.Г., Скрипников Ю.С.и др. Влияние электростарения на диэлектрические характеристики керамики УФ-46. Изв. АНУзССР, Сер. Физ-мат. наук. 1984, -№6. –С.68-69.

49. Масленникова Г.Н. Исследование высоковольтных керамических материалов с повышенными электромеханическими свойствами: Дис. док.техн.наук. –Москва: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1963. -312 с.

50. Масленникова Г.Н., Жекишева С.Ж., Кудряшев Н.И. Керамическое сырье Центральной Азии. – Бишкек: Технология, 2002. – 233 с.

51. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Фомина Н.П. Соколова Э.А., Сентюреева И.П. Синтез и свойства эвкрипто-кордиеритовых масс //Стекло и керамика. -М, 1980, №10, -С.19-20.

52. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Основы расчета составов масс и глазурей электрокерамики. –М.: Энергия,1978. –С.58-72.

53. Харитонов Ф.Я., Холопенко Е.Б. Влияние состава стекловидной фазы на свойства стеатитовой керамики //Стекло и керамика.-М,1987,№7.- С.26-27.

54. Barry C.C., Grant N.M. Ceramic materials: science and engineering. – New York : springer, 2007. – V. 716. – P. 712.

55. А.М.Салахов, Р.А.Салахова. “Керамика: исследование сырья структура, свойства”Казан. 2013г 214 с.

56. Салахов А. М., Салахова Р. А. Керамика для технологов. - Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2010. - 232 с.

57. Таджиев Ф.Х., Исматова Р., Шамуратова Ш.М. О процессе спекания масс электрофарфора с высоким содержанием муллита.// ДАН УзР, 1996, - №3. –С. 40-41.

58. Булавин И.А., Августиник А.И. и др. Технология фарфорового и фаянсового производства. –М.: Легкая индустрия, 1975. –С. 130-180, 250.

59. Исмадова Р., Шамуратова Ш.М., Таджиев Ф.Х., Исмадов А.А. Влияние добавок минерализаторов на фазовый состав и свойства электротехнического фарфора с применением обожженного каолина. В кн: Физика и химия твердого тела. Тез.докл. III-международной школы-симпозиума. –Благовещенск. 1991. –С. 81-82.

60. Балкевич В.Л. Техническая керамика. –М.:Стройиздат,1984.–С.167-174.

61. Шамуратова Ш.М., Исмадова Р., Таджиев Ф.Х., Исмадов А.А. О свойствах и структурообразовании электротехнического фарфора, содержащего обожженный каолин. В кн: Фарфоровая, фаянсовая и художественная керамика, электротехническая керамика, строительная керамика. Тез. докл. II- съезда Керамического общества СССР. –Москва, 1991, -С. 37

62. Таджиев Ф.Х., Исмадова Р., Шамуратова Ш.М. Влияние дисперсности обожженного каолина на спекаемость электротехнических масс на основе Ангренских каолинов. //Стекло и керамика, -М, 1991, №6. -С. 18-19.

63. Поздеева Э.В., Ульянов В.Л. Упругие свойства облученных нейтронами стеатитовой керамики. //Стекло и керамика. –М, 1988. -№10. - С.26-27.

64. Аветиков В.Г., Зинько Э.И., Борисова А.Ю. Интервал спекщегося состояния и вязкость стеатитовых материалов. // Стекло и керамика. –М, 1970. -№5. -С. 30-32.

65. Shirai T., Watanabe H., Fuji M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders // Annual report of the Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology. 2009. № 9. P. 23–31.

66. 14. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃ / Samain L. [et al]. // J. Solid State Chem. 2014. № 217. P. 1–8.

67. Петров Н.П., Рубанов И.В. Каолин Ангрена: их вещественный состав, условия образования и пути использования. Ташкент, Фан, 1960. –С. 150.

68. Клименко Б.С. Исследование возможности применения каолинов Ангренского месторождения в фарфоровых масс. // Сб. Исследование керамического сырья и технологических процессов производства фарфора. - М, 1981 -С. 29-38.

69. Имас В.А., Кудрина С.А., Петров Н.П. и др. Опыт производства высоковольтного фарфора из сырья Узбекистана. Сообщения 1, //Изв. АН УзССР, сер.тех.наук 1960, -№4. –С. 30-45.

70. Имас В.А., Кудрина С.А., Петров Н.П. и др. Опыт производства высоковольтного фарфора из сырья Узбекистана. Сообщения 2, //Изв. АН УзССР, сер.тех.наук 1960, -№5. –С. 43-54.

71. ТаджиевФ.Х., Исматова Р.И., Абдиходжаев Т.Т. Глиноземистый электротехнический фарфор на основе вторичных ангренских каолинов. Докл. АН УзССР, 1987. -№9. –С. 35-39.

72. Исматов А.А., Юнусов М.Ю., Максудов Д.И. Фарфоровые массы на основе вторичного каолина Ангренского месторождения. //Узбек. хим. журн. –Ташкент, 1981. -№6. –С. 56-61.

73. Исмаилов А.Х., Жалилов А., Ибрагимов А.А. Исследование свойств и структуры фарфора бытового назначения. // Стекло и керамика. –М, 1978. - №12. -С. 22-24.

74. Сирожиддинов Н.А., Арифов П.А. Высокотемпературные фазовые превращения первичных и вторичных каолинов Ангренского месторождения. //Сб. Физико-технические исследования глинистых материалов и силикатных материалов. -Ташкент, Фан, 1970. –С. 3-7.

75. Таджиев Ф.Х., Исматова Р.И., Абдиходжаев Т.Т. О возможности применения бентонитовых глин в производстве глиноземистого электрофарфора. // Докл. АН УзССР, 1988. -№5. -С.36-37.

76. Таджиев Ф.Х., Исматов А.А., Абдукаримова С.С. Применение каолинов Ангренского месторождения для производства хозяйственного фарфора. // Докл. АН Уз ССР, 1977,.-№3. -С.54-55.

77. Исмаилов А.Х., Жалилов А., Таджиев Ф.Х. Изучение возможности применения волластонита в производства фарфоровых изделий. // Сб. Материалов по итогам НИР химико-технологического факультета ТашПИ. - Ташкент, 1973, вып. 107. -С 100-105.

78. Эминов А.А., Эминов А.М., Кадырова З.Р., Негматов С.С., Эминов Ал.А., Абдуллаева Р.И. Перспективы использования кварцевых песков Узбекистана в производстве керамических и огнеупорных материалов.// Журн. Огнеупоры и техническая керамика. Москва. - 2016, № 3. –С.47-51.

79. Эминов А.М., Кадырова З.Р., Абдурахмонов А.К., Бойжонов И.Р., Ходжаметова Б.К. Каолины Султан Увайского месторождения - новое сырье для производства керамики. // Узб.хим.журн. –Ташкент, 2008. -№6. –С. 49-52.

80. Эминов А.М., Абдурахмонов А.К., Фомин С.С., и др. Перспективы использования первичных ангренских каолинов (СП Каолин) в производстве керамики. // ДАН РУз., 2000. -№6. –С. 34-36.

81. Эминов А.М., Масленникова Г.Н., Абдурахманов А.К. и др. Каолины Султан-Увайского месторождения для производства керамики. //Стекло и керамика. –М, 2001.-№9.-С.21-22.

82. Эминов А.М., Негматов С.С., Саркисян О.С.и др. Исследование химико-минералогического состава каолина месторождения «Альянс» для получения новых сырьевых композиций. // Композиционные материалы. – Ташкент, 2002. -№2. –С. 29-30.

83. Эминов А.М., Саркисян О.С., Хужамбердиев М.И. Возможности обогащения каолинов месторождения «Альянс». //Вестник ТГТУ, 2004. -№2. –С. 171-178.

84. Исматов А.А., Юнусов М.Ю., Максудов Д.И. Полевошпатовое сырье Средней Азии для производства фарфора.-М, Легпромбытиздат, 1988.С.131

85. Исмаилов А.Х., Жалилов А. Таджиев Ф.Х. Изучение возможности применения волластонита в производства фарфоровых изделий // Сб. Материалов по итогам НИР химико-технологического факультета ТашПИ. - Ташкент, 1994, вып. 119. –С. 126-129.

86. Таджиев Ф.Х., Исматов А.А., Максудов Д.И. Султануиздагский полевой шпат сырье для производства фарфора. // Докл. АН УзССР, 1978. - №4. –С. 48-49.

87. Куравлев А.К., Исматов А.А., Юнусов М.Ю. и др. Исследование Чиялинского и Илансайских кварц-полевошпатовых песков для производства хозяйственного фарфора. //Стекло и керамика. –М, 1986. -№6. –С. 18-20.

88. Максудов Д.И., Исматов А.А., Таджиев Ф.Х. Физико-химические исследования полевого шпата Султан Уиздагского месторождения. // Докл. АН УзССР, 1976. - №4. –С. 44-46.

89. Исматов А.А., Максудов Д.И. Полевой шпат месторождения Битаб - сырьевой материал для производства фарфора.// Узб. хим. журн. 2000. -№5. – С. 60-63.

90. Эминов А.М., Исмоилов А.Х., Жалилов А. Применение некоторых видов керамического сырья для производства тонкокерамических изделий. //Известия. 1990. -№3. –С. 21-22.

91. Эминов А.М. Кварц-полевошпатовые сырье и его влияния на свойства и структуру фарфора. // Изв АН СССР. Серия Неорганические материалы. 1990, том 26. -№12. –С. 2642-2646.

92. Миробишвили М.С. Исследование и технологическая оценка бентонитов. Бентониты. 1980. –С. 151-161.

93. Азимова М.Н., Агзамходжаев А.А. Дустмухамедов А и др. //Узб.хим журн. -Ташкент, Рукопись дел в ВИНТИ, 1980, №4948-80. С.38-40.

94. Clem Arthur J., Dohler Robert W. Industrial applications of bentonite “Clay and clay minerals” Oxford – London –Nego, Porgamon Press, 2000. 120с

95. Энглунд А. Требование фарфоро-фаянсовой промышленности к качеству бентонитовых глин. Бентониты. - М, 1980. –С. 185-188.

96. Зокиров М.З. Краткий образ месторождений природных сорбентов Узбекистана. // Всб. Абсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов. -Ташкент, изд. Фан,УзССР, 1969. –С. 4-10.

97. Харитонов Ф.Я., Шеронова О.А., Муровякин В.А.и др. Шихта для изготовления керамического материала. 1992, А.С. №975675.

98. Никулин Н.В., Кортнев В.В. Производство электрокерамических изделий. –М.: Высшая школа, 1965. –С. 6-12, 36-38, 65-67.

99. Исматова Р. Изучение возможности применения полевошпатовых пород для производства фарфора. //Сб. научных трудов химико-технологического факультета ТашПИ. 1975, вып.162. -С.72-76.

100. Исматова Р. Изучение возможности применения полевошпатовых пород для производства фарфора. //Труды ТашПИ, серия Химия и технология силикатов. 1985, вып.162. -С.28-30.

101. Таджиев Ф.Х., Исматова Р., Абдиходжаев Т.Т. и др. О возможности применения бентонитовых глин Узбекистана в керамической промышленности.//В кн: Ускорения научно-технического прогресса в промышленности строительных материалов и строительной индустрии. Тезисы докладов Всесоюзной конференции.–Белгород, 1989, часть 3. -С. 38.

102. Таджиев Ф.Х., Исматова Р., Абдиходжаев Т.Т. Изучение процесса структурообразования электрофарфора, содержащего бентонитовую глину //В сб. Новые технологии источник экологически чистого производства. –М.: Наука, 1990. -С.38.

103. Таджиев Ф.Х., Исматова Р., Абдиходжаев Т.Т.и др. Взаимосвязь между фазовыми составом и свойствами электрофарфора //В.сб. Перспективные направления развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов. –Днепропетровск ХТИ, 1991. -С. 14-15.

104. ГОСТ Тальк молотый керамической промышленности. ГОСТ 21234-(75)87.

105. Масленникова Г.Н. Технология электрокерамики. –М.: Энергия, 2004. –С. 40-44.
106. Финарева Е.М., Харитонов Ф.Я., Яблоков А.И. Технический уровень производства стеатитовой установочной керамики в СССР и за рубежом.-Вкн. Установочная электрокерамика (тезисы и докл.), М.: Информэлектро, 1980. –С. 59-60.
107. Абдуллаева Р.И., Тулаганова В.С., Эргашев Э.И. и др. Исследование возможности получения композиционных электрокерамических материалов машиностроительного и электротехнического назначения. //Композиционные материалы. -Ташкент, 2003.- №1. -С. 66-67.
108. Выдрик Г.А., Зельцер Э.П. Орлова Р.Г. Влияние дисперсности талька на структуру и фазовый состав стеатитовых материалов. Новое в электрокерамике. –М.: Информэлектро, 1969, вып.10. –С. 34-36.
109. Выдрик Г.А., Костюков Н.С. Физико- химические основы производства электрокерамических изделий. М.: Энергия., 1971. -С. 132-152.
110. Будников П.П. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. –М, 1972. –С. 64-65.
111. Бобылев О.В., Дроздов Н.Г. и др. Технология производства электроизоляционных материалов и конструкций. М-Л.: Энергия, 1964.- С.278-246.
112. Франк-Каменецкий В.А Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. –М.: Мир, 1985. –С. 261-269, 281.
113. Под.ред. Франк-Каменецкого В.А . Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. –Л.: Недра, 1975. –С. 58-97.
114. А. С. Власов, Н. А. Макаров Лабораторный практикум по микроскопическим и рентгеновским исследованиям керамики. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. 80 с. С.60-66
115. Гиллер Л.Я. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966, том 2, 264 с. С.26-32

116. Михеев В.Н. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1957, 868 с.С.420-428.

117. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. –М.: Высшая школа, 1989. 339 с.

118. ГОСТ 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний.

119. Туляганова В.С., Абдуллаева Р.И., Тўйчиева М.О., Умирова Н.О., Аззамова Ш.А. Петрографическое и рентгенографическое исследования керамических композиций на основе местного сырья // Universum: технические науки. Выпуск: 8(89) Москва 2021. Часть 2. -С. 117-122.

120. Туляганова В.С., Абдуллаева Р.И., Негматов С.С., Тўйчиева М.О., Шарипов Ф. Ф., Валиева Г. Ф. Исследование процесса спекаемости электрокерамических композиций // Universum: технические науки. Выпуск: 10(91) Москва 2021. Часть 4. -С 44-46.

121. Туляганова В.С., Абдуллаева Р.И., Тўйчиева М.О., Умирова Н.О., Аззамова Ш.А. Разработка и исследование керамико-технологических и диэлектрических свойств композиционных электрокерамических материалов // Universum: технические науки. Выпуск: 8(89) Москва 2021. Часть 2. -С 293-298.

