

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Дайнеко Катерина Борисівна



УДК 666.593.2

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНИЙ ФАРФОР**

спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Федоренко Олена Юрївна**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Геворкян Едвін Спартакович**,  
Український державний університет залізничного  
транспорту, м. Харків,  
професор кафедри якості, стандартизації,  
сертифікації та технології виготовлення матеріалів

кандидат технічних наук, доцент  
**Хоменко Олена Сергіївна**,  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний  
університет», м. Дніпропетровськ,  
доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла

Захист відбудеться « 04 » грудня 2015 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « 03 » листопада 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Електротехнічний фарфор, як один з найбільш ефективних ізоляторів, успішно експлуатується протягом десятиліть завдяки комплексу високих механічних та електрофізичних властивостей. Сьогодні у технології електрофарфору висуваються жорсткі вимоги до співвідношення ціни та якості виробів, яка визначається рівнем технічних характеристик ізоляторів та вартості їх виробництва. З особливою гостротою постали питання, пов'язані із залежністю вітчизняних підприємств від імпорту енергетичних і мінеральних ресурсів. Тому пріоритетним напрямком розвитку технології електрофарфору є зниження витрат на паливо та сировинні матеріали при забезпеченні високих показників експлуатаційних властивостей ізоляторів.

Сучасна технологія виготовлення електротехнічних виробів з твердого фарфору передбачає тривалий високотемпературний (1280-1350 °С) випал та є однією з найбільш енергоємних у виробництві технічної кераміки. Важливою вимогою підвищення ефективності виробництва електрофарфору є реалізація технологічних резервів енергозбереження та імпортозаміщення. Успішне вирішення питання розробки енергоощадної технології електрофарфору, орієнтованої на використання альтернативної алюмосилікатної та кварц-польовошпатової сировини, розповсюдженої на теренах України, можливе за умови інтенсифікації процесів спікання і фазоутворення фарфору при низькотемпературному випалі. Визначальним чинником в цьому сенсі є активація процесів формування фарфору з використанням методів хімічного модифікування та опрацювання технологічних параметрів енергоощадного виробництва електрофарфору.

Таким чином, створення енергоощадної технології фарфорових ізоляторів з комплексом високих експлуатаційних властивостей при використанні сировини вітчизняних родовищ є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрям дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в рамках завдань фундаментальної держбюджетної НДР МОН України «Розробка та дослідження процесів одержання низькотемпературного фарфору різного призначення з використанням кварц-польовошпатової сировини України» (ДР № 0113U000442), держбюджетної НДР МОН України «Створення малоенергоємних екологічно орієнтованих високо-ресурсних керамічних матеріалів» (ДР № 0115U000537) та державного замовлення «Розроблення ресурсозаощаджуючої технології створення керамічних матеріалів з використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини» (ДЗ/492–2009), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розробка сировинних композицій на основі вітчизняної пірофілітвмісної і польовошпатової сировини та опрацювання технологічних параметрів для отримання низькотемпературного електротехнічного фарфору з високими електрофізичними і фізико-механічними властивостями.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- обґрунтування фазового складу електрофарфору на основі мікрорівневого імітаційного моделювання поведінки матеріалу з урахуванням термосилових навантажень при експлуатації ізоляторів;
- вибір області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  для розробки оксидних композицій при отриманні електротехнічного фарфору із зниженою температурою синтезу;
- комплексне експериментальне дослідження хіміко-мінерального складу і властивостей пірофілітвміщуючих порід українських родовищ та встановлення можливості їх використання як інтенсифікатора фазоутворення фарфору; обґрунтування доцільності застосування вітчизняних польвошпатових матеріалів (ПШМ) як флюсоуючої сировини в технології електрофарфору;
- розробка фарфорових мас для отримання виробів з високими електрофізичними та фізико-механічними властивостями при зниженій температурі випалу ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ); дослідження функціональних властивостей матеріалів, отриманих з використанням композицій оптимального складу;
- визначення загальних закономірностей та особливостей структуро- і фазоутворення розроблених матеріалів в залежності від складу сировинної суміші та температури випалу;
- проведення дослідно-лабораторних випробувань та надання практичних рекомендацій щодо використання результатів досліджень.

*Об'єкт дослідження* – процеси спікання та фазоутворення електротехнічного фарфору у взаємозв'язку із властивостями матеріалу.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності формування фазового складу, структури та властивостей низькотемпературного електротехнічного фарфору із заданими експлуатаційними властивостями.

**Методи дослідження.** Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системах фазоутворюючих оксидів згідно з положеннями фізичної хімії і термодинаміки силікатів. Моделювання поведінки мікрооб'єму електрофарфору при навантаженнях, відповідних умовам експлуатації ізоляторів, проводили за методом кінцевих елементів (МКЕ) із залученням прикладного пакету *Solid Works*. Для дослідження складу сировини, структури та фазового складу розроблених матеріалів застосовували комплекс сучасних методів: хімічний, рентгенофазовий, диференційно-термічний, гама-спектроскопічний, ІЧ-спектральний, петрографічний, електронно-мікроскопічний аналізи та лазерну скануючу мікроскопію. Обробку експериментальних даних та оптимізацію складів фарфорових мас виконували з використанням методів апроксимації та планування експерименту. Властивості низькотемпературного електрофарфору визначали за ГОСТ 24409-80. Дослідження властивостей синтезованих матеріалів здійснювали з використанням сучасного обладнання кафедри, лабораторій державного підприємства «НДІ Високих напруг» (м. Слов'янськ), лабораторії тонких плівок та електротехнічної лабораторії Вищої школи Вісмару (м. Вісмар, Німеччина) та сертифікованої електротехнічної лабораторії ПВП «Харківелектроналадка» (м. Харків).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість низькотемпературного синтезу електрофарфору з високими електрофізичними і фізико-механічними властивостями на основі композицій системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  за рахунок інтенсифікації

спікання і мулітоутворення матеріалів при використанні комплексних плавнів та мінералізаторів.

Вперше:

- здійснено проектування фазового складу функціонального керамічного матеріалу з урахуванням поведінки його структурно-фазових елементів при дії термо-механічних навантажень, що відповідають умовам експлуатації виробів;

- проведено поглиблене дослідження вітчизняної пірофілітвмісної сировини Кур'янівського родовища (Житомирської обл.) і встановлена ефективність її використання в технології електрофарфору для інтенсифікації мулітоутворення при зниженій температурі випалу (1200 °С);

- на основі порівняльного аналізу характеристик плавкості продуктів збагачення вітчизняних пегматитів (Лозуватське родовище Кіровоградської обл.) та імпортованих польових шпатів (Росія, Норвегія) доведена доцільність модифікації польовошпатового розплаву для зниження температури утворення рідкої фази та оптимізації її властивостей; визначено кількість доломіту (2 мас. % понад 100 %) у складі комплексного плавня, що забезпечує отримання фарфору з нульовим водопоглинанням за температури 1200 °С;

- експериментально визначено вплив малих добавок ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) на процеси формування мулітової фази та розчинення кварцу при зниженій температурі випалу фарфору; доведена ефективність використання комплексного мінералізатора (0,3 мас. % понад 100 %  $\text{TiO}_2$  і 12 мас. % пірофіліту), який забезпечує інтенсивне мулітоутворення та активне розчинення кварцових зерен за умови збереження щільноспеченого стану матеріалу в широкому температурному інтервалі (1150÷1250 °С);

- встановлено співвідношення компонентів мас, які забезпечують отримання при температурі 1200 °С електротехнічного фарфору з механічною міцністю ( $\sigma_{розр} = 31$  МПа), електричним опором ( $\rho_V = 4,1 \cdot 10^{14}$  Ом·см), електричною міцністю ( $E_{пр} = 29\div 30$  кВ/мм) та діелектричними втратами ( $\text{tg } \delta \cdot 10^3 = 12,1$ ), придатного для виготовлення ізоляторів, що працюють в жорстких умовах експлуатації;

- встановлено закономірності формування структури і фазового складу низькотемпературного електрофарфору, що полягають у прискореному спіканні, максимальному ущільненні матеріалу за участю модифікованого польовошпатового розплаву та утворенні в присутності комплексного мінералізатора підвищеної кількості мулітової фази (~ 30 об. %) у вигляді переплетених мікрОВОЛОКОН, рівномірно розподілених в об'ємі, які армують склофазу і підвищують структурну однорідність матеріалу.

**Практичне значення одержаних результатів** для виробництва кераміки електротехнічного призначення полягає в розробці складів сировинних сумішей і визначенні технологічних параметрів виготовлення низькотемпературного електротехнічного фарфору з використанням вітчизняної мінеральної сировини. Реалізація розробок дозволяє отримати високовольтні ізолятори з комплексом високих діелектричних і механічних властивостей, зменшити питомі витрати палива на 30 % за рахунок зниження температури випалу на 80÷150 °С та скорочення його тривалості, зменшити собівартість виробів при використанні вітчизняних пірофілітових і польовошпатових матеріалів та виключити залежність українських підприємств від

імпорту сировини. Очікуваний питомий економічний ефект від впровадження розробленої технології низькотемпературного фарфору становить 0,41 грн/кг виробів.

Низькотемпературний фарфор, отриманий за розробленою технологією, пройшов багаторазові комплексні випробування в ДП «НДІ Високих напруг» (м. Слов'янськ), в сертифікованій електротехнічній лабораторії ПВП «Харківелектроналадка» (м. Харків), лабораторії тонких плівок та електротехнічній лабораторії Вищої школи Вісмару (Німеччина), за результатами яких розроблений матеріал рекомендований для виготовлення ізоляторів з підвищеними електрофізичними та фізико-механічними властивостями, в тому числі високовольтних підвісних.

Доведена ефективність методу імітаційного моделювання для аналізу поведінки керамічних виробів при експлуатації та проектування нових матеріалів із заданими властивостями.

Результати досліджень впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» і використовуються при підготовці бакалаврів, спеціалістів та магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача.** Усі положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Зокрема: аналіз науково-технічної і патентної літератури; постановка задач досліджень; розробка мікрорівневої моделі та здійснення імітаційного моделювання поведінки елементів структури електрофарфору в умовах його експлуатації; поглиблене дослідження складу і властивостей вітчизняної пірофілітової та кварц-польовошпатової сировини; проведення графо-аналітичних досліджень в системах фазоутворюючих оксидів; прогнозна оцінка флюсуючої здатності плавнів; термодинамічний аналіз реакцій фазоутворення, розрахунки властивостей розплавів та діелектричних характеристик склофази на етапі проектування оксидних і сировинних композицій; здійснення планованого експерименту, експериментальні дослідження властивостей зразків; математична обробка, аналіз та інтерпретація отриманих результатів; узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків; підготовка і проведення тестових лабораторних випробувань розроблених матеріалів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались на Міжнародних (МНТК) та регіональних науково-технічних конференціях: МНТК «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (м. Мінськ, Білорусь, 2009, 2012 pp.), МНТК «Металлогения древних и современных океанов» (м. Міас, Росія, 2012, 2014 pp.), МНТК «Věda a technologie: krok do budoucnosti» (м. Прага, Чехія, 2012 p.), XIII Всеросійській науково-практичній конференції ім. проф. Кульова «Химия и химическая технология в XXI веке» (м. Томськ, Росія, 2012 p.), МНТК «Инновации в материаловедении» (м. Москва, Росія, 2013 p.), МНТК «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2013 p.), XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013 p.), МНТК «Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов» (с. Затока, Одеської обл., 2014 p.), VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів

«Хімічні Каразінські читання – 2014» (м. Харків, 2014 р.), МНТК «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2013–2015 рр.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 22 наукових працях, серед них 6 – у фахових наукових виданнях України (1 – у наукометричній базі), 2 – у іноземних періодичних фахових виданнях, 1 патент України, 13 – у матеріалах конференцій.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 194 сторінки; з них – 55 рисунків по тексту, 3 рисунки на 3 окремих сторінках, 27 таблиць по тексту, 7 таблиць на 5 окремих сторінках, списку використаних джерел інформації із 164 найменувань на 19 сторінках, 7 додатків на 18 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** викладено актуальність роботи, визначені мета і задачі, об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульовані наукова новизна та практичне значення роботи, подана структура дисертації.

**Перший розділ** присвячено аналізу сучасного стану технології виробництва керамічних ізоляторів. В аналітичному огляді виявлені основні тенденції розвитку ринку ізоляторної продукції, надана характеристика існуючих ізоляційних матеріалів та проаналізовані спеціальні властивості електрофарфору у взаємозв'язку зі структурою та фазовим складом. Відображені переваги та недоліки сучасного вітчизняного виробництва електрофарфору, визначені основні резерви ресурсо- і енергозбереження та напрями удосконалення технології.

Питання удосконалення технології електротехнічного фарфору досліджені відомими вченими П. П. Будніковим, Г. М. Масленіковою, Ф. Я. Харитоновим та висвітлені в роботах сучасних дослідників, зокрема Т. В. Вакалової, *M. Bullens*, *A. J. Moulson* та інших.

Визначено напрями та сформульовано завдання досліджень, націлених на створення імпортозамінюючої технології низькотемпературного електрофарфору, що дозволить отримати якісні електроізоляційні вироби при зниженому енергоспоживанні та виключенні залежності виробництва від імпорту сировини.

В **другому розділі** наведені відомості щодо сировинних матеріалів, методів виготовлення зразків, а також надана характеристика методів та обладнання для теоретичних і експериментальних досліджень, здійснених в роботі.

При проведенні теоретичних досліджень використовували сучасні розрахункові методи. Для прогнозування зміни стану структурних складових фарфору під впливом силових і температурних навантажень при експлуатації проводили імітаційне мікрорівневе 3D-моделювання, в основу якого покладено метод кінцевих елементів (МКЕ). Фізико-хімічний та термодинамічний аналіз систем фазоутворюючих оксидів здійснювали згідно з положеннями фізичної хімії силікатів та класичної хімічної термодинаміки. Визначення складу та властивостей мінеральної сировини проводили із залученням гамма-спектрометричного (СЕГ-001 «АКП-С»), диференційно-термічного (*STA-409PC*), хімічного, петрографічного

(МИН-8) і рентгенофазового (*SHIMADZU XRD-6000*) методів аналізу. Розробку си-  
ровинних композицій здійснювали з використанням повнофакторного та симплекс-  
решітчатого планів. Властивості низькотемпературного фарфору визначали згідно з  
ГОСТ 24409-80 для керамічних виробів електротехнічного призначення із залучен-  
ням приладів *TuR-WPT 0,8/65-GPT 3/80*, Ф 4102/2-1М АИМ-90, тераомметрів ТО-  
мм-01 та *Zahner elektrik IM 6e*, моста змінного струму високовольтного СА 70. За-  
лежності властивостей одержаних матеріалів від складу та параметрів випалу ви-  
значали з використанням методу регресійного аналізу експериментальних даних.  
При проведенні досліджень використовували відомі прикладні пакети програм  
(*SOLID WORKS, STATISTICA*) та власні прикладні комп'ютерні програми. Процеси  
формування електрофарфору досліджували комплексним методом із залученням  
рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектрального (*Perkin Elmer  
Spectrum One*), петрографічного, електронно-мікроскопічного (РЕММА-101А) ана-  
лізів та лазерної скануючої мікроскопії (*VK 9700 KEYENCE*).

У **третьому розділі** представлені результати теоретичних досліджень, спря-  
мованих на обґрунтування вибору флюсуючої складової мас та проектування окси-  
дних композицій для отримання низькотемпературного електрофарфору.

За результатами графо-аналітичних розрахунків в системі породоутворюю-  
чих оксидів  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  здійснено порівняльний аналіз фазового скла-  
ду продуктів випалу польовошпатових матеріалів різних постачальників в інтервалі  
температур  $1100\div 1200$  °С. За хімічним складом розплавів розраховано їх властиво-  
сті, які обумовлюють інтенсивність спікання фарфору (в'язкість  $\eta$ , поверхневий  
натяг  $\sigma$ , активність  $K_{акт}$  як здатність розчиняти тверді рештки компонентів маси) та  
електрофізичні характеристики склофази (діелектрична проникність  $\epsilon$ , тангенс кута  
діелектричних втрат  $tg \delta$ ). Порівняльний аналіз технологічних властивостей пока-  
зав, що плагіоклаз-серицит (родовище Степове, Росія) при  $1200$  °С утворює лише  
 $\sim 35$  мас. % розплаву, польовий шпат (родовище Вишневогорівське, Росія) хоча  
плавиться майже повністю, але утворює склофазу з низькими електрофізичними  
характеристиками ( $\epsilon = 10,15$ ;  $tg \delta = 0,017$ ). Склофаза, утворена при  $1200$  °С з польово-  
шпатового концентрату марки *Nor float* (Норвегія) та польовошпатового матеріалу  
(родовище Лозуватське, Україна) має кращі електрофізичні характеристики ( $\epsilon = 7,91$ ;  
 $tg \delta = 0,011$ ), а реологічні властивості їх розплавів ( $lg \eta \sim 4,42\div 4,46$  Па·с;  
 $\sigma \sim 0,278\div 0,295$  Н/м) задовольняють умови перебігу інтенсивного рідкофазового  
спікання фарфору при зниженій температурі синтезу. Це свідчить про доцільність  
використання вітчизняного ПШМ Лозуватського родовища як флюсуючої складо-  
вої мас електротехнічного фарфору.

Аналіз поведінки структурно-фазових елементів електрофарфору при наван-  
таженнях, що імітують умови експлуатації ізоляторів, здійснено шляхом мікрорів-  
невого моделювання з використанням МКЕ, який є ефективним для вирішення  
тримірних задач, зокрема в області механіки і теплообміну систем із нерегуляр-  
ною структурою та елементами складної конфігурації. Дослідження напружено-  
деформаційного стану системи «кристалічні фази – склофаза – пори» здійснювали з  
використанням прикладного пакета *Solid Works*. На основі відомостей про особли-  
вості структури та фазового складу електрофарфору з урахуванням кількості, форми  
та розміру кристалічних фаз створена тривимірна мікрорівнева модель елемен-

тарного об'єму фарфорового ізолятора. Як вихідні дані використовували відомості про основні фізико-механічні та теплофізичні характеристики фаз: модуль пружності ( $E$ ), модуль здвигу ( $G$ ), коефіцієнт Пуассона ( $\mu$ ), ТКЛР ( $\alpha$ ), коефіцієнт теплопровідності ( $\lambda$ ) та питому теплоємність ( $C$ ). В результаті розрахунків встановлено, що максимальні напруження виникають в контактних зонах склофази з зернами кордієриту та порами, що вказує на необхідність виключення чи хоча б зменшення розмірів і кількості цих складових матеріалу. На підставі поведінки структурно-фазових елементів фарфору визначено теоретичний фазовий склад, який найбільш адаптований до заданих навантажень та має забезпечити високі експлуатаційні властивості ізоляторів (об. %): муліт – 30÷35; кварц – 10÷20; склофаза – 50÷55.

Для синтезу фарфору такого фазового складу як базову обрано систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . На основі аналізу будови тетраедра  $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{A}_3\text{S}_2-\text{S}$  зроблено припущення, що для забезпечення максимального рівня спікання та мулітоутворення при температурі  $\sim 1200^\circ\text{C}$  перевага має бути надана композиціям, локалізованим в області, що характеризується наступним вмістом оксидів (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 55÷65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20÷45;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2÷4;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2÷4 (рис. 1). За результатами прогнозних розрахунків в базовій системі визначено фазовий склад продуктів випалу ряду модельних композицій обраної області, а також досліджено динаміку накопичення розплавів та їх властивості в інтервалі температур 1100–1300 °С.

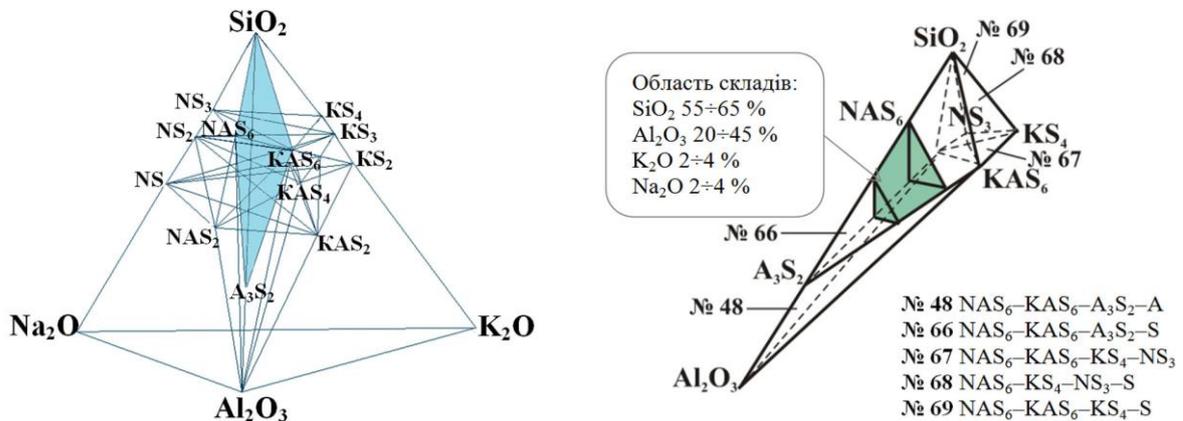


Рисунок 1 – Область оксидних композицій для синтезу низькотемпературного фарфору в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Встановлено, що при нагріванні до  $1200^\circ\text{C}$  композицій, основу яких складають чистогорівський кварц-пірофіліт та степовий плагіоклаз-серіцит (серія ЕФ<sub>Р</sub>), а також кур'янівський пірофіліт і ПШМ (серія ЕФ<sub>У</sub>), кількість розплавів, а також їх характеристики є майже однаковими ( $\eta = 10^{4,42-4,48}$  Па·с,  $\sigma = 0,280-0,288$  Н/м), тоді як за електрофізичними властивостями склофази кращою є композиція ЕФ<sub>У</sub> ( $\epsilon = 4,87$ ;  $\text{tg } \delta = 0,0049$ ), до складу якої входить вітчизняна сировина. Втім, враховуючи високу в'язкість розплаву ( $\eta = 10^{4,42}$  Па·с), який утворюється при випалі цієї композиції, з урахуванням відомостей щодо впливу оксидів-модифікаторів на властивості польвошпатових розплавів здійснено їх модифікацію шляхом введення оксидів  $\text{CaO}$  та  $\text{MgO}$  у співвідношенні 2:1 в кількості від 2 до 4 мас. %. В подальшому для оцінки можливих змін фазового складу продуктів випалу композицій серії ЕФ<sub>У</sub> проведено термодинамічний аналіз можливих реакцій фазоутворення в

інтервалі температур 430-1430 °С з урахуванням вмісту основних фазоутворюючих оксидів. Встановлено, що із збільшенням в композиціях вмісту MgO від 0,02 до 0,04 мол. дол. зростає вірогідність утворення у складі продуктів їх випалу як муліту, так і кордієриту, що вимагає обмеження вмісту оксидів модифікаторів до 2 мас. %.

**Четвертий розділ** присвячено експериментальним дослідженням, спрямованим на визначення технологічних властивостей альтернативної алюмосилікатної сировини (пірофілітвмісної, плагіоклаз-серицитової та польвошпатової) для використання в технології низькотемпературного електротехнічного фарфору.

Результати хімічного аналізу свідчать, що лозуватський ПШМ відповідає ГОСТ 7030-75 до польвошпатових матеріалів для технології електрофарфору ( $\Sigma K_2O+Na_2O = 12,23$ ;  $K_2O/Na_2O = 2,1$ ), причому за вмістом  $Fe_2O_3+FeO$  (0,1 мас. %) є кращим за розглянуті імпорتنі польові шпати. Для кур'янівських пірофілітвмісних матеріалів кількість основних породоутворюючих оксидів ( $\Sigma Al_2O_3 + SiO_2$ ) сягає 90 мас. % при вмісті  $FeO+Fe_2O_3$  1 мас. %, що дозволяє віднести ці матеріали до якісної алюмосилікатної сировини, придатної для використання в технології електротехнічного фарфору.

За результатами ДТА (рис. 2а) досліджено процеси, що супроводжують нагрівання пірофілітвмісної сировини, та встановлено, що формування мулітової фази відбувається без утворення Al-Si-шпінелі. Для кур'янівського пірофіліту максимум реакції мулітоутворення спостерігається при 980 °С. У складі продуктів випалу (рис. 2б) ідентифіковані переважно муліт та кварц. Активне утворення мулітової фази при випалі пірофілітів вказує на доцільність їх використання для інтенсифікації мулітоутворення при низькотемпературному синтезі електрофарфору.

**П'ятий розділ** присвячений розробці технології низькотемпературного електротехнічного фарфору. На першому етапі із залученням повнофакторного експерименту 2<sup>2</sup> встановлена оптимальна кількість доломіту (2 мас. % понад 100 %), як джерела оксидів-модифікаторів, та співвідношення глинистих компонентів маси (каолініто-гідрослюдиста глина : каолін = 3 : 1), які забезпечують високий рівень спікання ( $W \leq 0,8$  %) та мулітоутворення фарфору при температурі випалу 1200 °С. Збільшення вмісту доломіту до 4 мас. % понад 100 % призводить до підвищення кількості закритих пор, що погіршує механічні та електрофізичні властивості зразків електрофарфору. Визначення діелектричних характеристик зразків, показало,

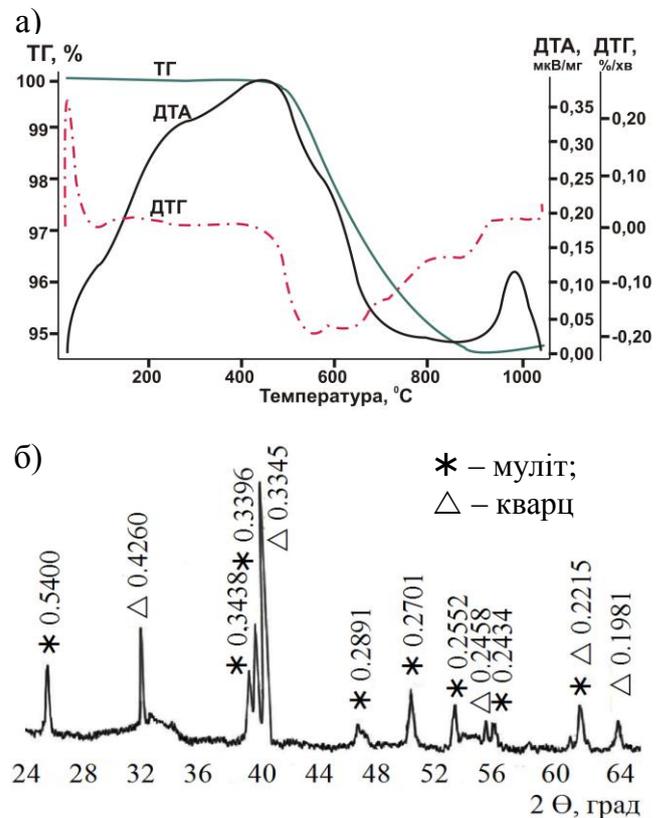


Рисунок 2 – Термограма (а) Кур'янівського пірофіліту та рентгенограма продуктів випалу (б)

що фарфор, отриманий за умови введення оптимальної кількості доломіту, характеризується діелектричною проникністю  $\varepsilon = 3,38$ ; тангенсом кута діелектричних втрат  $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3 = 12,11$ ; електричною міцністю  $E_{np} = 27$  кВ/мм та електроопором  $\rho_v = 4,01 \cdot 10^{14}$  Ом·см.

В подальшому розглядали можливість інтенсифікації процесів формування низькотемпературного електрофарфору. Враховуючи

отримані відомості щодо здатності пірофіліту до інтенсифікації утворення муліту, досліджували вплив вітчизняних пірофілітвмісних порід на властивості низькотемпературного фарфору при частковій заміні в масі каолінової та кварцової складової. Дослідження впливу складу мас на спікання та фазоутворення низькотемпературного фарфору здійснювали з використанням симплекс-решітчатого планування (плану Шефе неповного третього порядку) (рис. 3). До складу сировинних композицій входили глина веселовська (Веско-Екстра) і каолін полозький у співвідношенні 3:1, лозуватський ПШМ, кур'янівський пірофіліт, новоселівський кварцовий пісок та ямський доломіт. Як відгуки визначали та аналізували властивості, що характеризують завершеність процесів формування фарфору: водопоглинання ( $W$ , %), загальну лінійну усадку ( $L$ , %) та інтенсивність мулітоутворення (за основними рефlekсами муліту згідно з даними РФА). В результаті обробки даних експерименту визначені рівняння регресії, що адекватно описують отримані залежності «склад – властивості» низькотемпературного фарфору. Враховуючи необхідність відповідності електричних характеристик ізоляторів вимогам ГОСТ 20419-83 та важливість дотримання установочних і приєднувальних розмірів, в результаті аналізу отриманих даних обрана область складів мас, що забезпечують при 1200 °С максимальний рівень спікання та мулітоутворення фарфору при мінімальній усадці виробів. Область оптимальних складів сировинних композицій, отримана простим накладанням (рис. 3), обмежена наступним вмістом компонентів (мас. %): глина Веско-Екстра – 30÷31,5; каолін полозький – 10÷10,5; пісок кварцовий новоселівський – 15; ПШМ лозуватський – 24÷30; пірофіліт кур'янівський – 12÷21; доломіт ямський – 2.

Для інтенсифікації мулітоутворення при випалі низькотемпературного фарфору досліджено вплив малих добавок мінералізаторів:  $B_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $CuO$ ,  $SnO_2$ , що не лише здатні прискорити утворення мулітової фази, а й сприяють ущільненню кераміки (рис. 4). Встановлено, що додавання  $Li_2O$  і  $CuO$  в кількості 0,3 мас. % (понад 100 %) звужує температурний інтервал, в якому досягається максимальний рівень спікання фарфору ( $W = 0$  %). Добавки  $B_2O_3$  і  $SnO_2$  знижують вміст реліктів кварцу, але малоефективні з точки зору посилення мулітизації фар-

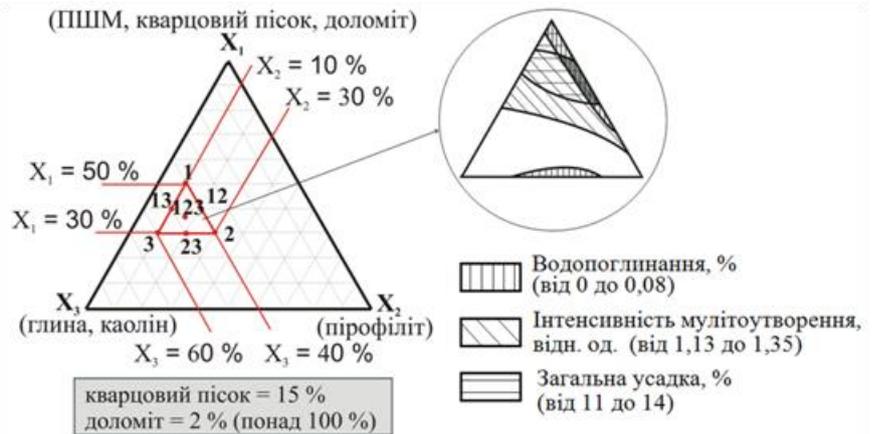


Рисунок 3 – Поле досліджених концентрацій компонентів фарфорових мас та оптимальна область

фору. Найкращу мінералізуючу дію демонструє  $TiO_2$ , добавка якого в кількості 0,3 мас. % (понад 100 %) не погіршує характеристики спікання матеріалу.

Хімічний склад керамічної маси та властивості розробленого низькотемпературного фарфору наведені в табл. 1. Як видно з поданих даних, за комплексом властивостей розроблений фарфор відповідає вимогам ГОСТ 20419-83 до кераміки електротехнічного призначення підгрупи 110.

Дослідження процесів формування низькотемпературного фарфору та особливостей будови отриманих матеріалів здійснювали з використанням ДТА, РФА, ІЧС, дилатометрії та мікроскопічних методів. Встановлено, що в інтервалі  $550 \div 900$  °С відбувається видалення кристалізаційної вологи з ґратки пірофіліту, продукти руйнування якої є джерелом формування муліту, що активно утворюється при 980 °С. Наявність в матеріалі мулітової фази підтверджують смуги поглинання на ІЧС-спектрах (рис. 5а) з максимумами при 1178 та  $900 \text{ см}^{-1}$  та рефлекси ( $d = 0,540$ ; 0,3780; 0,3427; 0,3386; 0,2870; 0,2696; 0,2546 нм) на рентгендифрактограмі (рис. 5б). Реліктовий кварц присутній виключно в  $\alpha$ -формі, про що свідчить наявність дуплету смуг з максимумами при 796,99 та  $779,37 \text{ см}^{-1}$ . Крystalобаліт в зразках  $MK_{opt}$  не ідентифікований. Можна припустити, що кремнезем, утворений при формуванні муліту з алюмосилікатів, знаходиться в аморфному стані та збагачує розплав, що сприяє підвищенню в'язкості рідкої фази, зниженню ризику високотемпературної деформації виробів.

Результати дилатометричних досліджень (рис. 5в) свідчать про те, що активне спікання матеріалу починається вже при 920 °С, а при 1170 °С цей процес набуває мак-

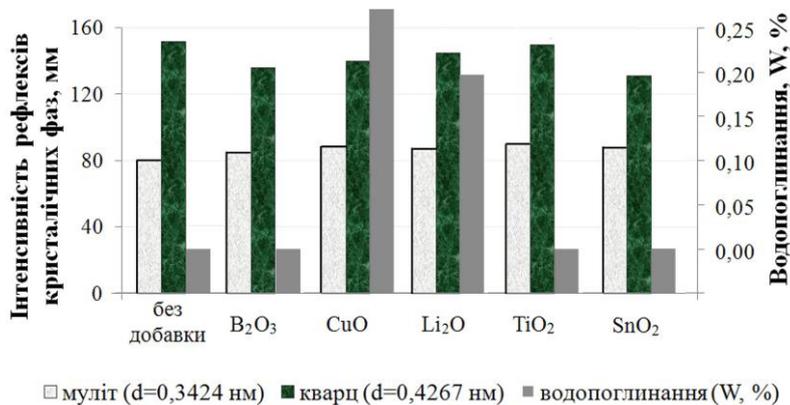


Рисунок 4 – Залежність ступеня дозрівання фарфору від виду мінералізаторів

Таблиця 1 – Оптимальний склад маси та властивості низькотемпературного фарфору

Склад маси та властивості фарфору	$MK_{opt}$	ГОСТ 20419-83 (підгрупа 110)
Вміст компонентів, мас. %:		масова частка $Al_2O_3$ до 30 %
$SiO_2$	67,03	
$Al_2O_3$	23,41	
$Fe_2O_3$	0,53	
$TiO_2$	0,62	
CaO	1,17	
MgO	0,69	
$K_2O$	3,37	
$Na_2O$	1,53	
в.п.п.	3,64	
$\rho_v, \text{ Ом}\cdot\text{см} (f=50 \text{ Гц})$	$4,1 \cdot 10^{14}$	$10^{13}$
$E_{np}, \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1} (f=50 \text{ Гц})$	30	$\geq 25$
$\text{tg } \delta \cdot 10^3$	12,10	$\leq 25$
ТКЛР $\alpha_{20-100 \text{ °C}} \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	4,9	3–6
$\sigma_{розр}, \text{ МПа}$	31	$\geq 30$
$\sigma_{зс}, \text{ МПа}$	63	$\geq 60$
$\rho_{ув}, \text{ Г/см}^3$	2,86	$\geq 2,3$
W, %	0	–
Відкрита поруватість	відсутність фарбування фуксиновим розчином	

симальної швидкості, що забезпечує утворення при 1200 °С фарфору з нульовим водопоглинанням. Як видно з дилатограми, коливання лінійних розмірів зразка внаслідок поліморфних переходів кварцу в процесі випалу є незначними ( $dl/l_0 = 0,2 \div 0,4$  %), що свідчить про можливість збільшення швидкості нагрівання та охолодження фарфорових виробів.

Результати ДТА і дилатометрії склали основу для розробки режиму випалу низькотемпературного електрофарфору. Запропонований режим передбачає нагрів до температури 800 °С зі швидкістю  $\sim 65 \div 67$  °С/год, в інтервалі 800÷1000 °С повільніше  $\sim 22 \div 23$  °С/год, при 1000÷1200 °С зі швидкістю  $\sim 40$  °С/год, ізотермічну витримку впродовж 2 годин при 1200 °С, швидке зниження ( $\sim 115 \div 117$  °С/год) температури до 1000 °С, помірне ( $\sim 30$  °С/год) в інтервалі 1000÷700 °С та повільне ( $\sim 15$  °С/год) на ділянці 700÷500 °С.

Визначальним фактором, що обумовлює високий рівень діелектричних властивостей фарфору та чинить найбільший вплив на надійність ізолятора при тривалій експлуатації, є однорідність структури. Тому дослідженню мікроструктури розроблених матеріалів приділяли підвищену увагу. Зразки піддавали петрографічному, лазерному скануючому мікроскопічному та електронно-мікроскопічному аналізу. Петрографічними дослідженнями встановлено, що зразки МК<sub>opt</sub> відрізняються великою однорідністю скломулітової фази без відокремлених ділянок польвошпатового скла та включень крупних реліктів кварцу. Основна маса фарфору представлена безбарвними прозорими ізотропними скломулітовими агрегатами в кількості  $\sim 65 \div 70$  об. %. Релікти польових шпатів не розрізняються. В ділянках польвошпатового скла розвивається вторинний муліт, кристали якого довжиною до 10 мкм утворюють щільні переплетіння. Кварц ( $\sim 23 \div 25$  об. %) представлений дрібними зернами ( $\sim 4 \div 10$  мкм), які оточені кайомками товщиною до 2 мкм. Розмір поодиноких сферичних пор становить  $4 \div 10$  мкм, а

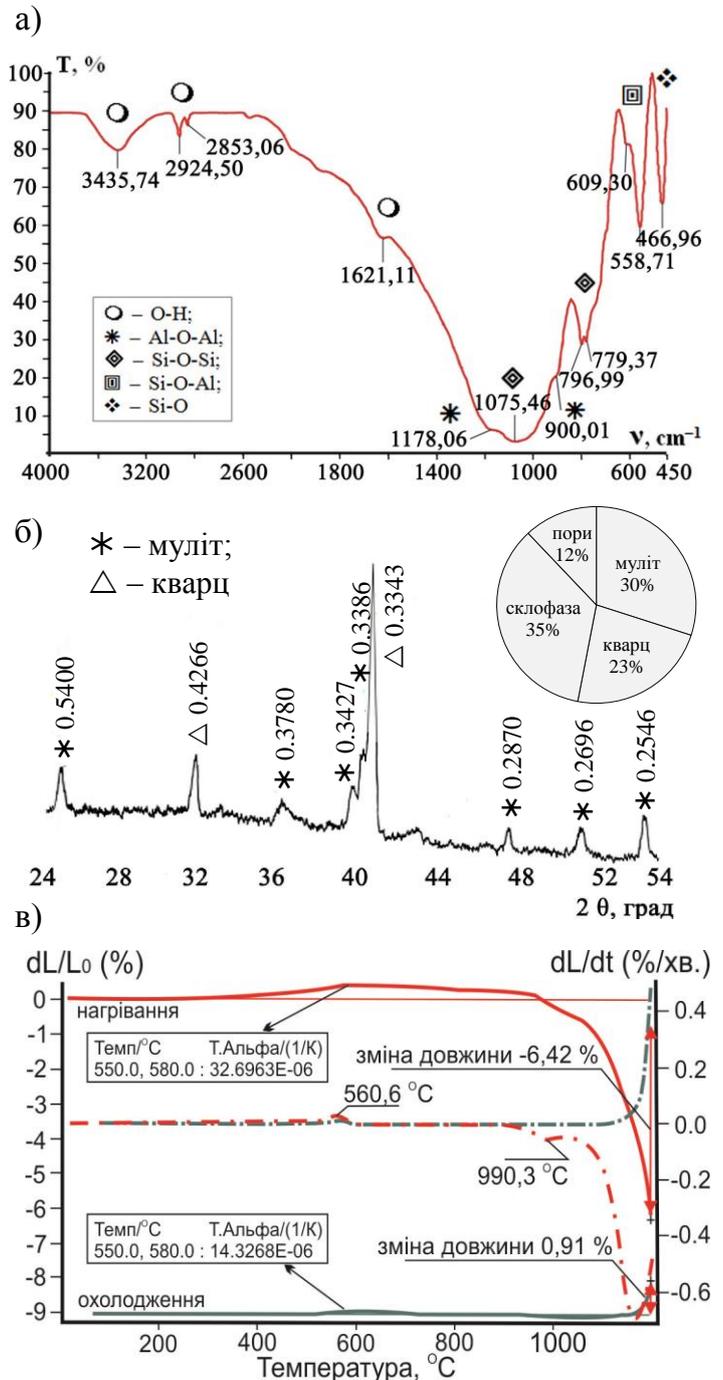


Рисунок 5 – ІЧ-спектр (а), рентгендифрактограма (б) та дилатограма (в) зразка МК<sub>opt</sub>

їх сумарна кількість не перевищує  $8 \div 12$  об. %.

За даними лазерної скануючої мікроскопії поверхня сколу фарфору має спокійний рельєф (середнє значення відхилень по висоті профілю  $R_a = 16,43$  мкм), що також свідчить про високу однорідність елементів його мікроструктури. Електронно-мікроскопічними дослідженнями зразків після їх обробки в 10 % розчині HF (рис. 6)

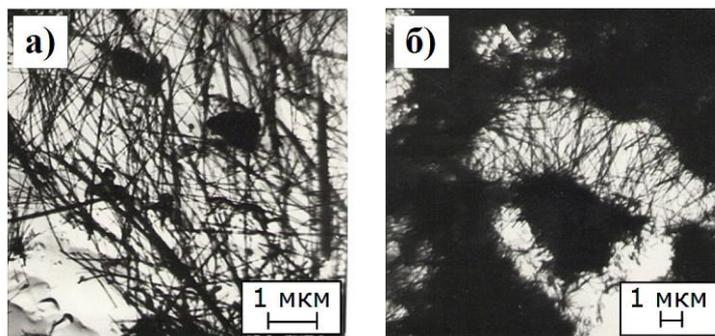


Рисунок 6 – Мікроструктура зразків МК<sub>opt</sub>:  
а) войлокоподібні скупчення муліту;  
б) голчастий муліт в порах

встановлені морфологічні особливості муліту, що має форму мікрОВОЛОКОН з переважними розмірами  $\sim 0,007 \div 8$  мкм та утворює скупчення у вигляді щільного войлоку (рис. 6а). Муліт разом із дрібними реліктами кварцу ( $\sim 1 \div 1,5$  мкм), значно переродженими внаслідок оплавлення, утворює міцний каркас, що армує склофазу. В порах матеріалу також формуються голкоподібні кристали муліту (рис. 6б), наявність яких сприяє додатковому зміцненню матеріалу.

В шостому розділі подані результати контрольних випробувань розроблених матеріалів в лабораторії ДП «НДІ Високих напруг», електротехнічній лабораторії Вищої школи Вісару та сертифікованій електротехнічній лабораторії ПВП «Харківелектроналадка», які підтвердили можливість використання розроблених мас низькотемпературного електрофарфору для виготовлення фарфорових ізоляторів з підвищеними електрофізичними властивостями, в тому числі високовольтних підвисних. Порівняльна характеристика властивостей розробленого низькотемпературного фарфору та його аналогів представлена в табл. 2, що демонструє переваги розробленого матеріалу як відносно виробів з твердого фарфору сучасного українського виробництва, так і авторських розробок низькотемпературного фарфору.

Таблиця 2 – Властивості електрофарфору оптимального складу та його аналогів

Властивості	Розроблений низькотемпературний електрофарфор	ТОВ «Олевський фарфоровий завод»	Низькотемпературний електрофарфор*
Температура випалу, °С	1200	1350	1270
$\rho_V$ , Ом·см ( $f = 50$ Гц)	$4,1 \cdot 10^{14}$	$10^{13}$	–
$E_{np}$ , кВ·мм <sup>-1</sup> ( $f = 50$ Гц)	30	25	29
$tg \delta \cdot 10^3$	12,10	–	–
$\sigma_{розр}$ , МПа	31	30	–
$\sigma_{зг}$ , МПа	63	60	73
W, %	0	0	–
$\rho_{ув}$ , Г/см <sup>3</sup>	2,86	2,45	–
ТКЛР $\alpha_{20-100}$ °С·10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup>	4,9	4,5	3,73
	Пат. 88999 Україна	–	Пат. 2103237 РФ
*розробка Інституту загальної і неорганічної хімії ім. Н.С. Курнакова РАН			

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку технології низькотемпературного електротехнічного фарфору з комплексом високих механічних та діелектричних властивостей при використанні вітчизняної пірофілітвмісної сировини. За результатами досліджень зроблено наступні висновки:

1. На основі мікрорівневого імітаційного моделювання поведінки матеріалу з урахуванням реальних термосилових навантажень визначені еквівалентні напруги, що виникають на контакті структурних елементів електрофарфору під час експлуатації ізоляторів. Визначено раціональний фазовий склад фарфору (об. %): муліт –  $30\div 35$ , кварц –  $10\div 20$ , склофаза –  $50\div 55$ . Встановлено, що позитивний вплив муліту на фізико-механічні характеристики фарфору спостерігається за умови, якщо розміри кристалів не перевищують 10 мкм, а для забезпечення надійної роботи ізолятора кількість пор і крупних зерен кварцу має бути мінімальною.

Результати моделювання дозволили спрогнозувати поведінку матеріалу при термомеханічних навантаженнях та склали основу проектування складів електрофарфору з комплексом високих експлуатаційних характеристик.

2. Для розробки складів низькотемпературного електротехнічного фарфору визначена область системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , що знаходиться у внутрішньому об'ємі елементарного тетраедру  $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{A}_3\text{S}_2-\text{S}$  та обмежена вмістом оксидів, мас. %:  $\text{SiO}_2 - 55\div 65$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\div 45$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 2\div 4$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 2\div 4$ . Композиції обраної області забезпечують отримання матеріалу з максимальним рівнем спікання та заданим фазовим складом в умовах випалу при зниженій температурі ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

3. Доведена ефективність використання в технології електрофарфору вітчизняних пірофілітів та польвошпатових матеріалів як альтернативної сировини замість імпортованої. Цінність кур'янівських пірофілітвмісних порід зумовлена їх здатністю інтенсифікувати процес мулітоутворення завдяки формуванню муліту прямим шляхом без проміжних сполук, а також відсутністю шкідливих домішок, які знижують діелектричні властивості матеріалу.

Результати оцінки флюсуючої здатності продуктів збагачення лозуватських пегматитів свідчать про доцільність їх використання як флюсуючої складової мас за умови використання модифікуючих добавок, здатних прискорити утворення розплаву та оптимізувати його властивості.

4. З використанням вітчизняних пірофілітвмісних та польвошпатових матеріалів розроблено склади мас низькотемпературного електротехнічного фарфору. Із залученням методів планування експерименту встановлена оптимальна кількість модифікатора розплаву (2 мас. % доломіту понад 100 %) та співвідношення каоліно-гідрослюдиста глина : каолін = 3 : 1, які забезпечують умови для задовільного спікання та мулітоутворення фарфору при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Визначена область оптимальних складів сировинних композицій (мас. %): глина Веско-Екстра –  $30\div 31,5$ ; каолін полоський –  $10\div 10,5$ ; пісок кварцовий новоселівський – 15; ПШМ лозуватський –  $24\div 30$ ; пірофіліт кур'янівський –  $12\div 21$ ; доломіт ямський – 2 (понад 100 %).

5. Експериментально досліджено вплив малих добавок мінералізаторів ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), які здатні інтенсифікувати утворення мулітової фази та сприяють ущільненню кераміки. Встановлено, що найкращою мінералізуючою

дією характеризується добавка  $\text{TiO}_2$  в кількості 0,3 мас. % (понад 100 %).

6. Комплексними дослідженнями встановлено, що отриманий низькотемпературний електрофарфор характеризується:  $W = 0,0$  %;  $\rho_{\text{уяв}} = 2,86$  г/см<sup>3</sup>;  $\sigma_{\text{розр}} = 31$  МПа;  $\sigma_{32} = 63$  МПа;  $E_{\text{нр}} = 30$  кВ/мм;  $\text{tg } \delta \cdot 10^3 = 12,10$ ;  $\rho_{V20^\circ\text{C}} = 4,1 \cdot 10^{14}$  Ом·см;  $\text{TKLP } \alpha_{20-100^\circ\text{C}} \cdot 10^6 = 4,9$  град<sup>-1</sup> та відповідає вимогам діючого стандарту ГОСТ 20419–83 до виробів з силікатного фарфору (підгрупа 110). Комплекс високих фізико-механічних, електричних та експлуатаційних властивостей електрофарфору обумовлений однорідною дисперсною структурою, формуванням заданого фазового складу (ізотропна скломулітова складова з вмістом  $\sim 30$  об. % вторинного муліту та  $\sim 20$  об. % дисперсних зерен кварцу без ознак кристобалітизації) та морфологічними особливостями мулітової складової, що має форму переплетених мікрОВОЛОКОН.

7. Визначено особливості процесів формування розробленого низькотемпературного фарфору. Встановлено, що технологічний прийом модифікації польовошпатового розплаву знижує температуру його утворення, що сприяє більш ранньому інтенсивному спіканню матеріалу, починаючи з температури  $\sim 950$  °С, та активному розчиненню кварцу. В присутності комплексного мінералізатора, до складу якого входить 0,3 мас. %  $\text{TiO}_2$  (понад 100 %) та 12 мас. % пірофіліту відбувається інтенсивна мулітизація, завдяки формуванню мулітової фази без утворення Al-Si-шпінелі. Мулітова фаза представлена переважно довгими, вигнутими мікрОВОЛОКНАМИ (0,007×8 мкм), які утворюють скупчення у вигляді щільного войлоку. В поодиноких порах матеріалу сформовані голкоподібні кристали муліту, що сприяє додатковому зміцненню матеріалу. Муліт разом із дрібними, значно оплавленими реліктами кварцу ( $\sim 1 \div 1,5$  мкм), утворює міцний каркас, який армує склофазу та підвищує показники механічної та електричної міцності фарфорових виробів.

8. З урахуванням процесів, які за даними диференційно-термічних і дилатометричних досліджень відбуваються при формуванні низькотемпературного електрофарфору, обґрунтовано оптимальний режим випалу, що відрізняється від традиційних виробничих режимів зниженою до 1200 °С температурою та скороченим циклом. Сумарний економічний ефект для заводу середньої для галузі річної продуктивності (2500 тонн виробів), отриманий за рахунок використання розробленої енергоощадної технології складе 1,02 млн. грн.

9. Результати розробок пройшли апробацію в умовах ДП «НДІ Високих напруг» (м. Слов'янськ), в сертифікованій лабораторії ПВП «Харківелектроналадка» (м. Харків) та електротехнічній лабораторії Вісмарської Вищої школи (м. Вісмар, Німеччина), за висновками яких розроблені маси низькотемпературного фарфору рекомендовані для виготовлення підвісних ізоляторів. Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», де використовуються при викладанні дисциплін «Хімічна технологія тонкої і технічної кераміки», «Ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ», «Теоретичні основи формування щільноспеченої кераміки» та при виконанні науково-дослідних робіт студентів.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дайнеко К. Б. Використання регіональних джерел сировини в технології низькотемпературного фарфору / О. Ю. Федоренко, М. А. Чиркіна, К. Б. Дайнеко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків, 2009. – № 24. – С. 132–136.

*Здобувачем визначена флюсуюча здатність вітчизняної польвошпатової сировини та доведена її придатність для виробництва фарфору.*

2. Дайнеко К. Б. Електротехнічний фарфор зі зниженою температурою випалу на основі нових видів алюмосилікатної сировини / О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко, А. В. Борисенко // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного», 2012. – № 112. – С. 261–267.

*Здобувачем досліджено пірофілітову та плагіоклаз-серицитову сировину, розроблено маси низькотемпературного електротехнічного фарфору.*

3. Дайнеко К. Б. Вивчення будови багатокомпонентних систем шляхом 3D моделювання їх субсолідусної частини на прикладі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, К. Б. Дайнеко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харків, 2013. – № 2/6 (62). – С. 39–41.

*Здобувачем здійснено фізико-хімічні розрахунки та побудовано важливі для технології електрофарфору перетини системи.*

4. Дайнеко Е. Б. Энергосберегающая технология хозяйственно-бытового фарфора / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Е. Б. Дайнеко, М. А. Чиркина // Стекло и керамика. – М., 2013. – № 6 – С. 1–5.

*Здобувачем досліджено вплив мінералізаторів на процеси фазоутворення низькотемпературного фарфору.*

5. Дайнеко Е. Б. Состав и свойства низкотемпературного электротехнического фарфора с использованием Курьяновского пирофиллита / Е. Б. Дайнеко, Е. Ю. Федоренко, Н. Ю. Глущенко, А. В. Борисенко // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного», 2013. – № 113. – С. 164–170.

*Здобувачем розроблено склади мас низькотемпературного електрофарфору з використанням вітчизняної пірофілітвмісної сировини.*

6. Дайнеко Е. Б. Прогнозные термодинамические расчеты вероятности твердофазовых реакций при термообработке масс электрофарфора / Е. Б. Дайнеко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків, 2013. – № 47 (1020). – С. 38–44.

*Здобувачем здійснено термодинамічний аналіз реакцій фазоутворення при випалі мас низькотемпературного електрофарфору.*

7. Дайнеко Е. Б. Теоретические предпосылки интенсификации спекания тонкокерамических материалов / М. И. Рищенко, Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, М. Ю. Лисюткина // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2013. – № 11-12. – С. 23–27.

*Здобувачем досліджено вплив модифікаторів на властивості польвошпатового розплаву та визначено склад комплексних плавнів для низькотемпературного синтезу фарфору електротехнічного призначення.*

8. Дайнеко Е. Б. Разработка масс низкотемпературного электротехнического фарфора / Е. Б. Дайнеко // Вісник НТУ «ХП». – Харків, 2014. – № 52 (1094). – С. 19–23.

*Здобувачем здійснено оптимізацію мас низькотемпературного фарфору із зниженою температурою випалу.*

9. Пат. 88999 Україна, МПК С04В 33/26. Керамічна маса для виготовлення низькотемпературного електротехнічного фарфору / Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Дайнеко К. Б., Борисенко А. В.; заявник і патентовласник НТУ «ХП». – № u201312269; заявл. 21.10.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7. – 4 с.

*Здобувачем розроблено сировинні композиції та досліджено електрофізичні властивості низькотемпературного електрофарфору.*

10. Дайнеко Е. Б. Украинские кварц-полевошпатовые материалы как альтернатива импортным полевым шпатам в технологии плотноспеченной керамики / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, М. А. Чиркина, К. Н. Фирсов, Е. Б. Дайнеко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Междунар. науч.-техн. конф. 25-27 ноября 2009 г., Минск: материалы конф. – Минск: БГТУ, 2009. – Ч.1. – С. 270–274.

*Здобувачем проаналізовано властивості розплавів кварц-польовошпатових матеріалів ряду вітчизняних родовищ.*

11. Дайнеко Е. Б. Современные перспективы развития сырьевой базы электрофарфора / Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, Л. П. Щукина, А. В. Борисенко // Věda a technologie : krok do budoucnosti – 2012 : VIII Mezinárod vědec.-prakt. konf., 27 únor – 02 březen 2012, Praha. – Díl 31 : Chemie a chemická technologie. Zeměpis a geologie. – Praha: Publishin house education and science SRO, 2012. – S. 13–18.

*Здобувачем проведені фізико-хімічні розрахунки в системах породоутворюючих оксидів та обґрунтована доцільність використання вітчизняної пірофілітової і польовошпатової сировини у виробництві електрофарфору.*

12. Дайнеко Е. Б. Перспективы получения плотноспеченной керамики на основе кварц-пирофиллитовых и плагиоклаз-серицитовых пород / Е. Ю. Федоренко, Е. Б. Дайнеко, А. М. Юминов, В. В. Зайков, Л. А. Белостоцкая, А. Г. Токарев // Металлогения древних и современных океанов – 2012. Гидротермальные поля и руды, 24-27 марта 2012 г., Миасс: матер. XVIII науч. молодеж. школы. – Миасс: Имин УрО РАН, 2012. – С. 317–323.

*Здобувачем здійснено прогнозну оцінку поведінки дослідних пірофілітових та серицитових матеріалів при випалі в заданих умовах.*

13. Дайнеко Е. Б. Плагиоклаз-серицитовые материалы как основное сырье для производства плотноспеченной керамики / Е. Б. Дайнеко, А. В. Борисенко, А.Г. Токарев, С.О. Мареха // Химия и химическая технология в XXI веке: XIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Кулёва с международным участием, 14-17 мая 2012 г., Томск: текст докл. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – Том 1. – С. 40–42.

*Здобувачем визначено область оксидних композицій для проектування складів мас низькотемпературного електрофарфору.*

14. Дайнеко Е. Б. Низкотемпературный электротехнический фарфор / Е. Б. Дайнеко, А. М. Юминов, М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, А. В. Борисенко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и в производстве строительных материалов: Международная научно-техническая конференция, 22-23 ноября 2012 г., Минск: материалы конф. – Минск: БГТУ, 2012. – Ч.1. – С. 91–94.

*Здобувачем визначено оптимальне співвідношення компонентів алюмосилікатної складової фарфорової маси.*

15. Дайнеко К. Б. Низькотемпературний електротехнічний фарфор: розробка мас та дослідження властивостей / К. Б. Дайнеко, О. Ю. Федоренко, Н. Ю. Глущенко, А. В. Борисенко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнародна науково-практична конференція, 29-31 травня 2013р., Харків: тези доповідей. – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – Ч. II. – С. 255.

*Здобувачем розроблено фарфорові маси та визначено взаємозв'язок структури, фазового складу та електрофізичних властивостей матеріалів.*

16. Дайнеко К. Б. Пірофілітова сировина України: властивості та перспективні області використання / К. Б. Дайнеко, Н. Ю. Глущенко, О. А. Бурик, А. В. Борисенко // Львівські хімічні читання – 2013: XIV Наукова конференція, 26-29 травня 2013 р., Львів: збірник наукових праць. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2013. – С. Т12.

*Здобувачем обґрунтовано перспективні області використання вітчизняних пірофілітів на основі дослідження їх складу та властивостей.*

17. Дайнеко Е. Б. Компьютерное трехмерное моделирование структуры керамических материалов и прогнозирование их поведения при эксплуатации / Е. Б. Дайнеко // Инновации в материаловедении: Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием, 3-5 июня 2013 г., Москва: сб. материалов. – М.: ООО “Ваш полиграфический партнер”, 2013. – С. 93.

*Здобувачем запропоновано методологію мікрорівневого комп'ютерного моделювання поведінки електрофарфору при експлуатації.*

18. Дайнеко Е. Б. Электрофарфор – проблемы и пути их решения / Е. Б. Дайнеко, М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Н. Ю. Глущенко, А. В. Борисенко // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: Міжнародна науково-технічна конференція, 8-9 жовтня 2013 р., Дніпропетровськ: тези наукових доповідей. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – С. 60.

*Здобувачем доведена перспективність використання вітчизняної пірофілітової сировини при низькотемпературному синтезі електрофарфору.*

19. Дайнеко Е. Б. К вопросу об использовании пиррофиллитов Украины в производстве технической керамики / Е. Б. Дайнеко, А. М. Юминов, Н. Ю. Глущенко, О. А. Бурик // Металлогения древних и современных океанов – 2014. Двадцать лет на передовых рубежах геологии месторождений полезных ископаемых, 21-25 апреля 2014 г., Миасс: матер. XX научной молодежной школы. – Миасс: Имин УрО РАН, 2014. – С. 275–279.

*Здобувачем обґрунтовано технологічну доцільність використання пірофілітової сировини для інтенсифікації мулітоутворення фарфору.*

20. Dayenko K. B. Theoretical foundation design of the mass low-temperature electrotechnical porcelain / A. V. Borisenko, K. B. Dayenko, O. Y. Fedorenko //

VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014», 22-24 квітня 2014 р., Харків: тези доповідей. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2014. – С. 217.

*Здобувачем визначені теоретичні принципи синтезу низькотемпературного фарфору заданого фазового складу.*

21. Дайнеко Е. Б. Оптимизация составов масс для низкотемпературного электротехнического фарфора / Е. Б. Дайнеко, Е. Ю. Федоренко, А. В. Борисенко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнародна науково-практична конференція 15-17 жовтня 2014р., Харків: тези доповідей. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – Ч. II. – С. 281.

*Здобувачем обґрунтовано вибір сировинних композицій низькотемпературного електрофарфору на основі планованого експерименту.*

22. Дайнеко К.Б. Електротехнічний фарфор в аспекті енергозбереження та імпортозаміщення сировини / О. Ю. Федоренко, К. Б. Дайнеко, Н. Ю. Глущенко, К. В. Подчасова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнародна науково-практична конференція, 22-25 травня 2015р., Харків: тези доповідей. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – Ч. II. – С. 227.

*Здобувачем запропоновано енергоощадну технологію електрофарфору, орієнтовану на використання виключно вітчизняної сировини.*

## АНОТАЦІЇ

**Дайнеко К.Б. Низькотемпературний електротехнічний фарфор.** – *На правах рукопису.*

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015 р.

Дисертацію присвячено розробці енергоощадної технології фарфору електротехнічного призначення на основі вітчизняної пірофілітової та польвошпатової сировини. При проектуванні складів низькотемпературного електрофарфору використані результати мікрорівневого моделювання поведінки матеріалу при механічних навантаженнях та фізико-хімічних досліджень композицій, що належать елементарному тетраедру  $A_3S_2-NAS_6-KAS_6-S$  системи  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Область композицій для розробки фарфору з температурою випалу 1200 °С обмежена вмістом компонентів, мас. %:  $SiO_2$  55÷65,  $Al_2O_3$  20÷45,  $K_2O$  2÷4,  $Na_2O$  2÷4.

Встановлено, що для інтенсифікації спікання та фазоутворення електрофарфору при зниженій температурі випалу необхідним є використання комплексних плавнів та мінералізуючих добавок. На основі досліджень складу та властивостей вітчизняних та зарубіжних польвошпатових і пірофілітових матеріалів обґрунтовано вибір сировини для виробництва низькотемпературного електрофарфору. Встановлено фізико-хімічні закономірності формування низькотемпературного електрофарфору та отримані математичні моделі залежностей його властивостей від складу мас. Розроблено склади і технологічні параметри виготовлення низькотемпературного електрофарфору з комплексом високих електрофізичних та механі-

чних властивостей (пробивна напруга  $E_{np} = 30 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$ , питомий об'ємний електроопір  $\rho_{V20^\circ\text{C}} = 4,1 \cdot 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \cdot 10^3 = 12,1$ , міцність на розрив  $\sigma_{розр} = 31 \text{ МПа}$ ).

*Ключові слова:* низькотемпературний електрофарфор, пірофіліт, польвошпатові матеріали, спікання, фазоутворення, мінералізатори, закономірності формування, функціональні властивості.

**Дайнеко Е.Б. Низкотемпературный электротехнический фарфор. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена разработке энергосберегающей технологии фарфора электротехнического назначения на основе отечественного пирофиллитового и полевошпатового сырья.

При проектировании составов низкотемпературного электрофарфора использованы данные имитационного микроуровневого моделирования поведения материала при термосиловых нагрузках, соответствующих условиям эксплуатации фарфоровых изоляторов, а также результаты физико-химических исследований композиций элементарного тетраэдра  $\text{A}_3\text{S}_2\text{-NAS}_6\text{-KAS}_6\text{-S}$  системы  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в пределах концентрации компонентов, масс. %:  $2\div 4 \text{ Na}_2\text{O}$ ;  $2\div 4 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $20\div 45 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $55\div 65 \text{ SiO}_2$ .

Исследованы составы и свойства отечественных и зарубежных полевошпатовых материалов, проведен сравнительный анализ их флюсующей способности, установлены условия эффективного применения украинского кварц-полевошпатового сырья в составе комплексного плавня композиций. Определены особенности составов и морфологии ряда пирофиллитсодержащих пород, исследованы процессы, сопровождающие их термообработку, и сделан вывод об эффективности использования пирофиллитов для интенсификации муллитобразования при низкотемпературном обжиге фарфора ( $1200\div 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Результаты исследований легли в основу импортозамещения сырьевых материалов в производстве фарфоровых изделий электротехнического назначения.

Установлено, что для интенсификации спекания и фазообразования электрофарфора при пониженной температуре обжига необходимо использование комплексных плавней и минерализующих добавок. С использованием методов планируемого эксперимента определены вид и концентрация компонентов масс, обеспечивающих интенсивное спекание и муллитобразование фарфора при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для интенсификации процессов фазообразования при низкотемпературном обжиге фарфора исследовано влияние на них малых добавок минерализаторов:  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ . Показано, что эффективность действия добавок на формирование муллитовой фазы повышается в ряду:  $\text{TiO}_2 > \text{CuO} > \text{SnO}_2 > \text{Li}_2\text{O} > \text{V}_2\text{O}_3$ . Установлено оптимальное количество  $\text{TiO}_2$  ( $0,3 \text{ масс. \%}$  сверх  $100 \text{ \%}$ ), обеспечивающее образование муллитовой фазы в количестве ( $\sim 30 \text{ об. \%}$ ) при сохранении максимальной степени спекания фарфора (водопоглощение  $W = 0 \text{ \%}$ ).

Комплексно изучены физико-химические закономерности формирования низкотемпературного электрофарфора, которые заключаются в ускоренном спекании при участии модифицированного полевошпатового расплава и интенсивном образовании в присутствии комплексного минерализатора (12 масс. % курьяновского пирофиллита и 0,3 масс. % сверх 100 %  $\text{TiO}_2$ ) повышенного количества муллитовой фазы в виде микроволокон с преобладающими размерами  $\sim 0,007\div 8$  мкм, армирующих стеклофазу.

Разработаны составы, технологические параметры массоприготовления и рациональный режим ускоренного низкотемпературного обжига фарфоровых изоляторов с комплексом высоких электрофизических и механических характеристик: пробивное напряжение  $E_{np} = 30$  кВ·мм<sup>-1</sup>, удельное объемное сопротивление  $\rho_{V20^\circ\text{C}} = 4,1 \cdot 10^{14}$  Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta \cdot 10^3 = 12,1$ , прочность на разрыв  $\sigma_{\text{разр}} = 31$  МПа.

*Ключевые слова:* низкотемпературный электрофарфор, пирофиллит, полевошпатовые материалы, спекание, фазообразование, минерализаторы, закономерности формирования, функциональные свойства.

**Daineko K.B. Low-temperature electrotechnical porcelain. – Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of the Candidate of Technical Sciences on the speciality 05.17.11 – Technology of Refractory Non-Metallic Materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to the development of porcelain energy saving technology of electrotechnical designation on the basis of national feldspar and pyrophyllite raw materials. The results of microlevel modeling of material behavior at temperature-strength stress and physical-chemical research of mixtures belonging to elementary tetrahedron  $\text{A}_3\text{S}_2\text{-NAS}_6\text{-KAS}_6\text{-S}$  of system  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  were used when designing low-temperature electroporcelain compositions. The mass area for porcelain designing compositions with firing temperature 1200 °C is limited by component content, weight. %:  $\text{SiO}_2$  55÷65,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20÷45,  $\text{K}_2\text{O}$  2÷4,  $\text{Na}_2\text{O}$  2÷4.

It was shown that for sintering intensification and electroporcelain phase formation at low firing temperature it is necessary to use complex fluxes and mineralizing additives. Based on studies of composition and properties of Ukrainian and foreign feldspar and pyrophyllite materials the choice of raw materials for the production of low electroporcelain was justified. The physical and chemical regularities of low electroporcelain formation were shown and the mathematical models of its properties dependence on the mass composition were received. The composition and technological parameters of manufacturing low-temperature electroporcelain with complex of high electrophysical and mechanical properties (breakdown voltage 30 кВ·мм<sup>-1</sup>, volume resistivity  $4,1 \cdot 10^{14}$  Ohm·cm, dielectric loss  $\text{tg } \delta \cdot 10^3 = 12,1$ , tensile strength of 31 МПа) were developed.

*Keywords:* low-temperature electrotechnical porcelain, pyrophyllite, feldspar materials, sintering, phase formation, mineralizers, formation regularities, functional properties.



Підписано до друку 29.10.2015 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 250861

---

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ»  
(ФО-П Миронов М.В., Свідоцтво ВО4№022953)  
м. Харків, вул. Червонопрапорна, 3 літер Б-1  
Тел. 7-170-354

**[www.modelist.in.ua](http://www.modelist.in.ua)**

---