

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ ЮЖНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ К 01.15.504

На правах рукописи

УДК 552.313+666.3/7+ 575.2

Атырова Рахат Сулаймановна

**Разработка технологии керамических материалов и
изделий с использованием местного базальта**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Ош – 2015

Работа выполнена в Институте физико-технических проблем и материаловедения имени Ж. Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Айдаралиев Жанболот Качкынбаевич

Официальные оппоненты: член-корреспондент Российской Академии Естествознания, заслуженный деятель науки Кыргызской Республики, доктор физико-математических наук, профессор
Арапов Байыш

кандидат технических наук, доцент
Өмүрбекова Гүлзат Кочкорбаевна

Ведущая организация: Кыргызский государственный университет строительства, транспорта и архитектуры имени Н. Исанова, 720020, Кыргызстан, г. Бишкек, ул. Малдыбаева 34б.

Защита диссертации состоится «25» сентября 2015 г. в «16:30» часов на заседании Диссертационного Совета К01.15.504 по присуждению ученых степеней кандидата наук при Ошском государственном университете и Институте природных ресурсов южного отделения НАН Кыргызской Республики по адресу: 723500, г. Ош, ул. Ленина 331.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной библиотеке Ошского государственного университета.

Автореферат разослан «21» августа 2015 года

Ученый секретарь
Диссертационного Совета К 01.15.504,
кандидат физико-математических наук



Папиева Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время возрастающая потребность в электроизоляционных и теплоизоляционных материалах способствует развитию исследований по разработке новых композиционных материалов с применением местных сырьевых ресурсов. В последнее время наиболее интенсивно разрабатываются технологии получения композиционных материалов, в том числе композитов на керамических матрицах.

Проведенные исследования с применением физико-химического анализа сырья для изготовления керамики и других композиционных материалов с использованием современных методов математико-статистического моделирования на процесс образования структуры композиционной керамики и ее свойств показывают, что перспективным направлением оказалось введение наполнителей в состав керамических масс, представленных природными минералами и горными породами сложного химического состава.

В связи с этим, данная работа по разработке технологии и оптимизации состава электроизоляционного материала и теплоизоляционной базальтовой плиты на керамических матрицах из местного минерального сырья является весьма актуальной.

Связь темы диссертации с крупными научными программами, основными научно-исследовательскими работами, осуществляемыми научными учреждениями. Работа по теме диссертации выполнялась в соответствии с планами Института физико-технических проблем и материаловедения НАН КР «Теория и технология получения новых композиционных материалов и изделий на основе базальтовых волокон».

Цель работы. Целью работы является разработка технологии получения керамических композитов и изделий на их основе с использованием местных сырьевых ресурсов.

Задачи исследования:

- провести литературный анализ и патентный поиск по получению электро- и теплоизоляционных материалов на основе местного минерального сырья;
- исследовать химико-минералогические и физико-механические характеристики местного минерального сырья для получения композитов на керамических матрицах;
- исследовать физико-химические свойства и структуру базальтовых волокон для получения композитов;
- оптимизировать состав и свойства теплоизоляционных базальтовых плит на керамических и органических матрицах;
- оптимизировать физико-механические и электротехнические параметры базальтовых композитов на керамических матрицах.

Основные результаты работы. В диссертационной работе получены следующие наиболее важные результаты:

- разработана технология получения керамических композитов на основе местных сырьевых ресурсов: базальта и глины;

- исследован химико-минералогический состав местного минерального сырья (базальт, глина), состав и свойства супертонких волокон на основе базальта;

- проведена оптимизация состава и свойств композиционных базальтовых плит на органических и неорганических матрицах с использованием экспериментально-статистического моделирования;

- разработаны технологии формования базальтовых плит на органических и неорганических матрицах;

- на основании экспериментально-статистического моделирования проведена оптимизация состава и свойств керамических композитов;

- по результатам экспериментально-теоретических исследований были подготовлены опытные образцы композитов на керамических матрицах и изделий на их основе.

Объекты исследования: В качестве объектов исследования было местное сырье: гончарные глины, базальтовые породы, а также базальтовые супертонкие волокна и изделия на их основе.

Научная новизна полученных результатов состоит:

- впервые исследован химико-минералогический состав местных сырьевых ресурсов: гончарной глины и базальта, с целью совместного использования для получения керамических композитов;

- впервые проведены исследования состава и структуры базальтовых волокон, примененных в качестве связующего для получения композитов;

- впервые на основании экспериментально-статистического моделирования проведена оптимизация состава и свойств керамических композитов на основе базальта;

- проведена оптимизация состава и свойств теплоизоляционных базальтовых плит на керамических и органических матрицах;

- впервые с использованием математико-статистического моделирования проведена оптимизация состава и свойств электроизоляционной керамики на основе гончарной глины, базальта и волластонита;

- впервые разработаны научно-обоснованные технологии формования базальтовых композиционных материалов на керамических и органических матрицах.

Практическая значимость полученных результатов:

Полученные результаты по оптимизации и созданию керамики на основе базальта являются основой получения керамических композитов с заданными свойствами.

Значение исследования для науки и практики заключается в создании нового композита и изделий на основе местного минерального сырья – базальта и его супертонких волокон.

Результаты работы внедрены в ОсОО «Бай Элим Компани». Потенциальными потребителями результатов разработки могут быть научные и инженерно-технические объединения, НИИ, предприятия стройиндустрии, заводы строительных и электротехнических материалов.

Экономическая значимость полученных результатов.

Новая электроизоляционная керамика и теплоизоляционные плиты, полученные с оптимизацией состава базальта на керамических и органических матрицах (связующих), имеют важное значение для решения технико-экономических проблем в отрасли энергетики и строительства.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- физико-химические и химико-минералогические характеристики местного базальтового сырья и гончарной глины;
- состав, свойства и структура базальтовых волокон и базальтового порошка для создания керамических композитов;
- состав и свойства теплоизоляционных плит на керамических и органических матрицах и базальтовых супертонких волокнах, используемых в качестве связующего;
- состав и свойства электроизоляционной керамики на основе базальта на керамических матрицах;
- результаты исследований коэффициента теплопроводности композитов на керамических матрицах с использованием экспериментально-статистического моделирования;
- технология получения керамических композитов на основе местных сырьевых ресурсов: базальта и глины;
- технология изготовления базальтовых тепло и электроизоляционных композитов на основе глинистых связующих.

Личный вклад соискателя. Основные результаты диссертационной работы получены автором лично. Сбор и анализ литературных данных, патентный поиск по технологии производства керамики из горных пород, проведение исследований по химико-минералогическому составу базальта и получение композитов на его основе осуществлялись непосредственно автором. Использованные в диссертации теоретические и экспериментальные результаты, опубликованные в соавторстве с Ж.К. Айдаралиевым, Н.А. Сопубековым получены при непосредственном участии автора. Научному руководителю принадлежат общая постановка задачи и обсуждение полученных результатов.

Апробация работы. Результаты исследований были заслушаны, обсуждены и одобрены на международных конференциях: Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки, техники и технологии» (г.Ош, ОшТУ, 8-9 июня 2012 г.); Международной научной конференции «Проблемы механики сплошной среды», посвященной памяти академика М.Я. Леонова (г. Бишкек, КГТУ им. И. Раззакова, 14-15 сентября 2012 г.); I Международной межвузовской научно-практической конференции-конкурсе научных докладов студентов и молодых ученых «Инновационные технологии и передовые решения» (г. Бишкек, МУИТ, 16-17 мая 2013 г.); Международной научной конференции «Рахматулинские-Ормонбековские чтения» (г. Бишкек, НАН КР, 27-29 июня 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Физика, математика, техника и образование: Достижения и перспективы развития», посвященной 70-летию Заслуженного

деятели науки КР, доктора физико-математических наук, профессора Байыша Арапова (г. Ош, ОшГУ, 28-29 июня 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Насирдин Исанов – видный государственный деятель Кыргызской Республики, посвященной 70-летию со дня рождения Н. Исанова, первого премьер-министра суверенного Кыргызстана, академика Инженерной академии КР и СССР» (г. Бишкек, 2013, КГУСТА им. Н. Исанова); II Международной межвузовской научно-практической конференции-конкурсе научных докладов студентов и молодых ученых «Инновационные технологии и передовые решения» (15-17 мая 2014, Бишкек, МУИТ); Международной научно-практической конференции «Новые технологии и проблемы технических наук» (Россия, Красноярск, 2014); Международной научно-практической конференции «Строительное образование и наука Кыргызстана: перспективы интеграции, инновации и партнерства, посвященной 60-летию развития системы высшего инженерно-строительного образования Кыргызстана» (18-19 декабря 2014, Бишкек, КГУСТА им. Н.Исанова), расширенном заседании кафедры ЭТФ ОшГУ, расширенном заседании кафедры физики ОшГУ.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 15 печатных работ в отечественных и зарубежных журналах.

Структура. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка использованной литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приведен литературный обзор по технологиям получения керамических композиционных материалов и изделий на основе минералов и горных пород, в том числе базальта и волластонита.

Также рассмотрены физико-технические свойства композитов на основе базальтовых волокон и перспективы их применения для различного назначения.

На основании анализа результатов исследований, изложенных в научной и технической литературе, сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе работы приведены физико-химические параметры исходного минерального сырья, методика электрофизических физико-механических испытаний, методы математико-статистического моделирования, а также современные методы исследований, такие как рентгенофазовый, микроскопический анализ и другие методы использованные в работе.

В качестве исходного минерального сырья для получения керамических композитов были выбраны гончарная глина Кызыл-Кийского месторождения, базальт Сулуу-Терекского месторождения.

Согласно технологическому анализу гончарная глина Кызыл-Кийского месторождения имеют следующие физико-химические свойства: число пластичности - 11,16; огнеупорности - 1250⁰С; тонкодисперсным содержанием частиц менее 0,001 мм - 38,6 %; по содержанию глинозема 16,91 %; содержанию красящих оксидов - (Fe₂O₃ – 9,70 %); по коэффициенту

чувствительности - среднечувствительного сырья П-75 сек; формовочная усадка - 42,8 %; огневая и воздушная усадки составляют соответственно 8,3 % и 5%; водопоглощение - 0,05 %.

Проведенный термогравиметрический анализ показал, что в глине Кызыл-Кийского месторождения удаление сорбционных молекул воды происходит до 230⁰С. Далее наблюдается широкий экзотермический эффект с максимумами при 415 и 464⁰С, переходящий в интенсивный эффект при 575⁰С. На левом крыле эндоэффекта наблюдается перегиб, связанный с влиянием различной степени совершенства структуры присутствующей в пробе каолинита $\{Al_4[Si_4O_{10}]_2(OH)_8\}$. Также проведен физико-химический анализ базальта Сулуу-Терекского месторождения. Миндалекаменный базальт Сулуу-Терекского месторождения содержит около 80 % плагиоклаза и 10-15 % рудных минералов. За счет высокотемпературных физико-химических взаимодействий этих минералов происходят порфиновые выделения и появляются микролиты (около 75 %), а также стеклофаза - 20 %.

Известно, что для получения штапельного волокна используются различные технологии: с раздувом падающей струи расплава горячим паром производит ОсОО «Вулкан», г. Бишкек, а с раздувом падающей струи расплава со сжатым воздухом производит АО «Факел» г. Бишкек в Кыргызской Республике.

Проведен анализ для различных неорганических волокон армирующего состава. Из них базальтовое супертонкое волокно превосходит стеклянные и минеральные по температуростойкости, водо-паростойкости, модулю упругости, щелочестойкости, плотности и коэффициенту теплопроводности.

Таким образом, при нагреве всех базальтовых волокон происходит изменение их свойств, связанное с кристаллизацией, что подтверждается рентгенофазовым, дифференциальным и термическим анализами и инфракрасной спектроскопией.

Далее приведены методы оптимизации состава и свойств композиционных систем. Функцией такой системы является производство искусственного материала с таким комплексом свойств (качеством), в котором не только реализуются лучшие свойства компонентов, но возникают новые свойства, обусловленные взаимодействием этих компонентов.

Поведение системы оценивается по величине ее выходов Y_j , образующих поле поведения системы в пределах $Y_{jmin} \leq Y_j \leq Y_{jmax}$.

Целенаправленное изменение поля поведения $[Y_R]$, так же как и поддержание его стационарным при мешающих воздействиях внешней среды, осуществляется за счет управления уровнями входов X_i или факторов, образующих факторное пространство в пределах $X_{imin} \leq X_i \leq X_{imax}$, границы которого также определяются или объективными возможностями существования данного фактора или нормативом.

Каждый из выходов системы Y_j , - связан с $[X]$ объективно существующей зависимостью, называемой уравнением состояния системы

$$\psi \{Y_j, X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_k, \tau, \xi\} = 0, \dots \quad (1)$$

Для оптимизации состава композита можно применять *полиномиальные модели* порядка m , которые для K факторов записываются, как

$$\hat{Y} = A_0 + \sum_{i=1}^K A_i X_i + \sum_{i < j} A_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^K A_{ii} X_i^2 + \dots \quad (2)$$

Коэффициенты полинома $A_0, A_i, A_{ij}, A_{ii}, \dots$ эквивалентны частным производным кратного ряда Тейлора для явной относительно Y функции ψ_Y (1), если она имеет все непрерывные частные производные порядка $\leq m$ в окрестности точки разложения a :

$$A_0 = Y_Y\{a_1, \dots, a_k\}, A_i = \frac{\partial \psi_Y}{\partial X_i}, A_{ij} = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \psi_Y}{\partial X_i \partial X_j}, A_{ii} = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \psi_Y}{\partial X_i^2}, \dots \quad (3)$$

По экспериментальным данным, т.е. по матрицам $[Y_{R\tau}]$ и $[X_{\tau}]$, можно рассчитать только статистические оценки $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}, \dots$ истинных коэффициентов полиномиальной модели $A_0, A_i, A_{ij}, A_{ii}, \dots$ и получить модель для расчетного значения выхода \hat{Y} :

$$\hat{Y} = a_0 + \sum_{i=1}^K a_i X_i + \sum_{i < j} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^K a_{ii} X_i^2 + \dots + \varepsilon. \quad (4)$$

В модели (4) добавлено слагаемое ε , которое отражает влияние случайных факторов в системе ξ , а также последствия расчета оценок коэффициентов модели по экспериментальным данным. Величина ε – случайная.

Известно, что при планировании эксперимента факторы X_i из натуральных переменных переводятся в кодированные x_i обычно с ограничением $-1 \leq x_i \leq +1$, которое превращает K - мерный параллелепипед в K - мерный куб, а эллипсоид – в сферу.

Кодированные переменные вычисляются по формуле (5), а возврат от них к натуральным осуществляется по (6):

$$x_i = (X_i - X_{0i}) : \Delta X_i; \quad (5)$$

$$X_i = x_i \Delta X_i + X_{0i}. \quad (6)$$

Введение кодированных переменных x_i изменяет аппроксимирующий полином (4) вида

$$\hat{Y}_j = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^K b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (7)$$

в котором коэффициенты $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}, \dots$ являются оценками истинных коэффициентов $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}, \dots$ соответственно.

При планировании экспериментов факторы x_i принимает значения в трех уровнях (значения +1, 0, -1) через равные интервалы.

Для численной оценки коэффициентов полиномиальной модели, описывающей поведение исследуемой системы, используется метод наименьших квадратов. При гипотезе линейного влияния на Y одного кодированного фактора x_1 рассматривается модель

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 x_1 \quad (8)$$

при аналогичной гипотезе для K факторов – модель

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k. \quad (9)$$

В третьей главе проведено исследование технологии формования базальтовых плит с применением базальтовых супертонких волокон на керамических и органических матрицах.

Этот процесс можно разделить на три периода: формование композита; сушка и термообработка; постепенное охлаждение.

В качестве исходного материала для получения композиционных теплоизоляционных плит использовалось базальтовое супертонкое волокно (БСТВ). В качестве связующего (матрица) – огнеупорная гончарная глина Кызыл-Кийского месторождения и поливинилацетатная дисперсия (ПВАД).

Образцы формовали в специальных формах размером 20x20x5 см под нагрузкой - 16 кПа с определенной концентрацией связующих веществ.

После формования образцы высушивали при температуре 100-105 °С в течение 4 часов. Далее подвергали термообработке при температуре 100 до 200°С в течении 20÷60 мин.

Оптимизация состава базальтовых композиционных плит на керамических и органических матрицах проводилась с помощью экспериментально-статистического моделирования.

Был проведен 4-х факторный эксперимент по плану V_4 . Варьировались 4 рецептурных фактора: уровни варьирования факторов: -1, 0, 1; X_1 – огнеупорная глина, %: 0, 10, 20; X_2 – поливинилацетатная дисперсия (ПВАД), %: 0, 5, 10; X_3 – температура термообработки, °С: 100, 150, 200; X_4 – время термообработки, мин.: 20, 40, 60; остальное – базальтовое волокно.

Параметрами оптимизации служили: Y_1 – плотность, кг/м³, Y_2 – сжимаемость, %; Y_3 – R_p – прочность на разрыв, МПа.

По результатам экспериментально-статического моделирования свойств композита получены модели (10-12):

- по плотности

$$Y_1(\text{кг/м}^3) = 130,583 + 17,944 x_1 + 10,917 x_1^2 + 7,125 x_1 x_2 - 3,25 x_1 x_3 - 1,75 x_1 x_4 + 13,556 x_2 - 23,583 x_2^2 - 0,875 x_2 x_3 + 3,375 x_2 x_4 + 2,833 x_3 - 21,083 x_3^2 - 0,25 x_3 x_4 + 2,444 x_4 - 11,583 x_4^2. \quad (10)$$

Анализ модели (10) показал, что плотность базальтоволокнистых плит **увеличивается** с увеличением содержания глины $b_1 = 17,944$.

Содержание ПВАД $b_2 = 13,556$ также повышает плотность, но его содержание должно быть оптимальным $b_{22} = -23,583$. Факторы x_3 и x_4 существенного влияния на плотность не оказывают.

- по сжимаемости

$$Y_2(\%) = 3,027 + 0,708 x_1^2 - 4,287 x_1 x_2 - 2,448 x_1 x_3 - 1,212 x_1 x_4 - 4,609 x_2 + 12,153 x_2^2 - 1,293 x_2 x_3 - 3,197 x_2 x_4 + 1,968 x_3 - 0,633 x_3 x_4 + 0,947 x_4. \quad (11)$$

Из модели Y_2 (11) можно сделать вывод, что ПВАД значительно снижает сжимаемость базальтоволокнистых плит $b_2 = -4,609$. А температура термообработки способствует повышению сжимаемости.

- по прочности на разрыв

$$Y_3(\text{МПа}) = 8,498 + 2,324 x_1 - 1,392 x_1^2 + 3,559 x_1 x_2 - 2,385 x_1 x_3 - 1,480 x_1 x_4 + 9,386 x_2 + 3,373 x_2^2 - 2,095 x_2 x_3 - 1,103 x_2 x_4 + 1,567 x_3 + 4,393 x_3^2 - 1,029 x_3 x_4. \quad (12)$$

Прочность на разрыв (Y_3) повышается при наличии ПВАД $b_2 = 9,386$ и снижается при повышении температуры.

При оптимизации рецептурно - технологических факторов и свойств базальтовых плит уровни варьирования добавок глины (X_1) и ПВАД (X_2) были выбраны таким образом, чтобы нижний их уровень соответствовал нулевой

концентрации т.е. при значении $x_1 = -1$ и $x_2 = -1$ в состав базальтовых плит не входит глина и ПВАД.



Рис. 1. Изолинии: а) плотности; б) сжимаемости; в) прочности на разрыв базальтоволокнистых плит при содержании глины ($x_1 = -1$) и ПВАД ($x_2 = -1$) 0 % на факторной плоскости x_3 и x_4 .

На рис. 1а, б, в представлены номограммы свойств «эталонной» базальтоволокнистой плиты. Здесь наглядно можно видеть, как изменяется плотность, сжимаемость и прочность на разрыв эталонной базальтовой плиты при изменении температуры термообработки и времени термообработки.

На рис. 1а видно, что плотность практически не меняется и находится в оптимальной зоне факторов x_3 и x_4 .

Из рис. 1б видно, что сжимаемость плит увеличивается от 6 до 24, т.е. в 4 раза при одновременном увеличении температуры и времени термообработки.

Прочность на разрыв (рис. 1в) также увеличивается с 2 до 10 МПа при увеличении температуры и времени термообработки.

Дальнейший анализ свойств базальтовых плит проводился на заданных девяти точках факторного пространства X_3 и X_4 и при изменении содержания глины x_1 и ПВАД x_2 .

Плотность существенно увеличивается от 6 до 160 кг/м³ при максимальном содержании глины 20 % и оптимальном содержании добавки ПВАД 5-10 %.

При сравнении видно, что плотность при $x_1 = +1$ растет до температуры термообработки 150 °С, а затем при температуре до 200 °С она несколько падает. Причем наибольшая плотность 160 кг/м³ обеспечивается в центре факторного пространства точки 5.

Исследование плотности базальтовых плит показали, при повышении температуры от 100 до 200 °С, а при минимальном времени термообработки 20 мин. Результаты эксперимента показали, что максимальная плотность 140 кг/м³ достигается при температуре термообработки 150°С. Значит, существует оптимальная добавка ПВАД находится в пределах от $x_2 = +1$, т.е. в пределах $x_2 = 3,75...10$ %. А максимальное содержание глины составляет в композите 20%.

Сравнение результатов прочности на разрыв «эталонной» (без добавок) базальтовой плиты (рис. 1) и с добавлением глины и ПВАД (рис. 2) показало значительное увеличение этого показателя от 2 до 32 МПа. Так при температуре 100 °С и различном времени термообработки материала от 20 до 60 мин

прочность на разрыв может достигать до 32 МПа, но при наличии глины 10...20% и добавки ПВАД 8-10%.

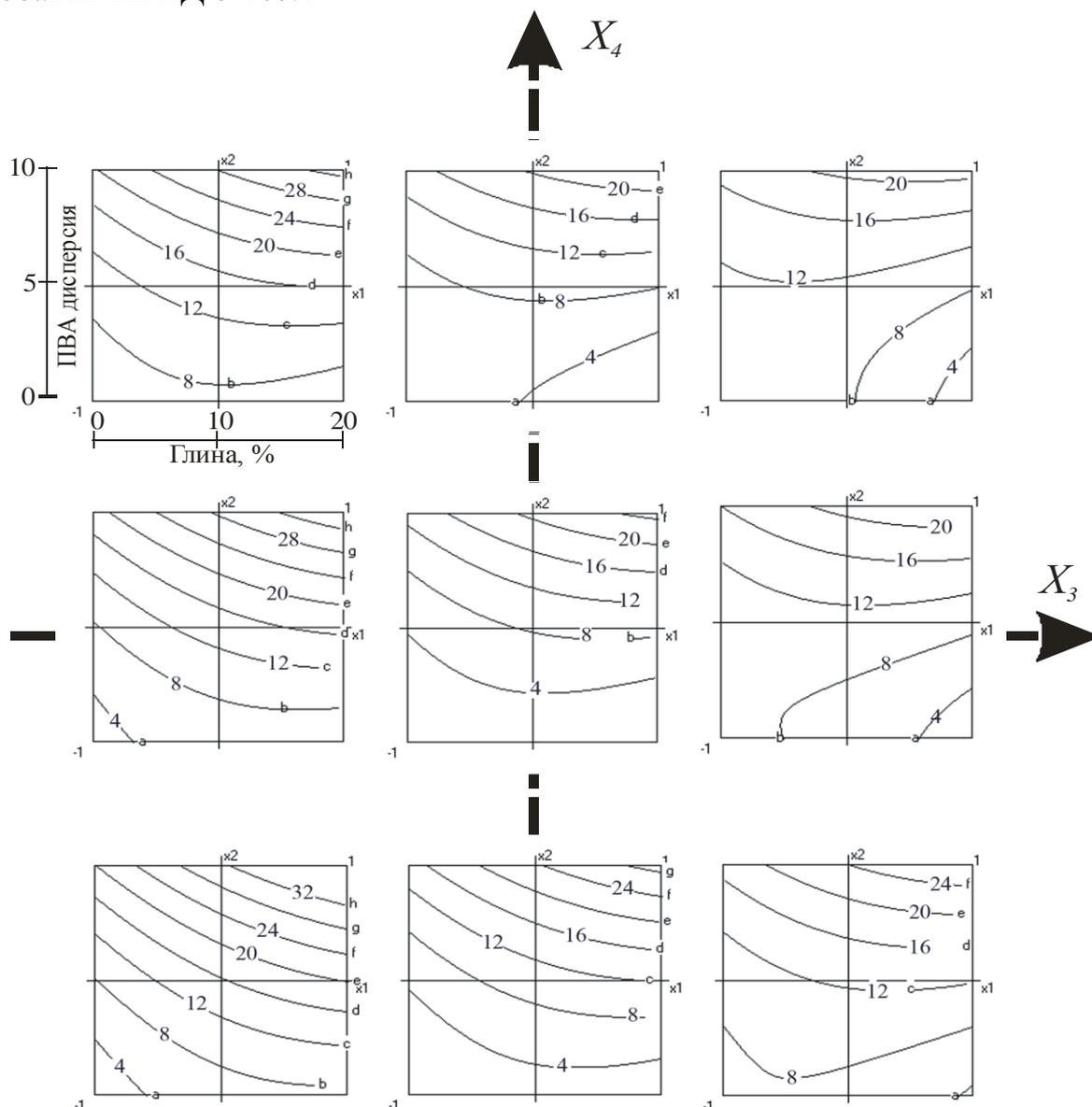


Рис.2. Номограммы прочности на разрыв базальтоволоконистых плит в девяти точках факторного пространства x_3 и x_4 .

Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 150°C обеспечивает материалу прочность на разрыв до 28 МПа при минимальном времени термообработки ($x_4 = -1$) и прочность 20 МПа при максимальном времени термообработки 60 мин. Можно отметить нецелесообразность увеличения времени термообработки до 60 мин, т.к. ведет к снижению показателя прочности до 20 МПа. Аналогичное снижение прочности на разрыв наблюдается при увеличении температуры до 200 °C и времени $t = 60$ мин термообработки.

Таким образом, можно отметить, что для обеспечения максимальной прочности на разрыв $R_p = 32$ МПа необходимая температура и время термообработки базальтовых плит будет $T = 100^\circ\text{C}$ и $t = 20$ мин при $x_1 = +1$, $x_2 = +1$ (глина – 20 %, ПВАД – 10% в водной суспензии). Содержание связующих веществ в плите составляли 2-6 %.

Далее получена экспериментально-статистическая модель коэффициента теплопроводности композиционных базальтовых плит на глинистых и органических матрицах

$$Y_{5(э)} = 0,048 + 0,003x_1 + 0,002x_1^2 + 0,004x_1x_2 - 0,001x_1x_3 + 0,005x_1x_4 + 0,002x_2 - 0,005x_2^2 - 0,005x_2x_4 - 0,004x_3 - 0,004x_3^2 - 0,001x_3x_4 - 0,004x_4^2 \quad (13)$$

По экспериментальным данным получена модель коэффициента теплопроводности базальтовых плит при изменении 4-х факторов.

Из модели (13) предварительно можно отметить, что с увеличением количества огнеупорной глины и ПВАД теплопроводность материала увеличивается ($b_1 = 0.003$, $b_2 = 0.002$). Однако для снижения коэффициента теплопроводности необходимо оптимизировать содержание глины и ПВАД, и выбрать подходящие технологические режимы термообработки.

С увеличением температуры термообработки до 200 °С коэффициент теплопроводности падает и составляет 0,02 Вт/м·К при содержании максимальной глины 20%. При увеличении содержания ПВАД до 10% показатель $Y_{5(э)} \geq 0,04$ Вт/м·К.

Дальнейшее повышение времени термообработки до 45 минут несколько меняет области минимальных значений коэффициента теплопроводности.

Здесь видно, что при минимальной термообработки 100 °С коэффициент $Y_{5(э)} \leq 0,04$ Вт/м·К соответствует области рецептур ПВАД 10% и глины 0 – 1,5 %.

И при увеличении количества глины до 20% $Y_{5(э)} \geq 0,052$ Вт/м·К.

На основе оптимального состава композита с помощью математико-статистического моделирования разработаны технологии формования базальтовых теплоизоляционных плит.

Четвертая глава посвящена оптимизацию состава и свойств базальтовых композитов на керамических матрицах в зависимости от технологических параметров.

Для этих целей в состав керамической массы (эталонной) вводился порошкообразный базальт. Для сравнения качеств добавок получен порошкообразный волластонит.

Модель свойств электроизоляционной керамики с добавками порошкообразного базальта (x_1) и волластонита (x_2) $Y_1...Y_4=f\{x_1, x_2\}$ рассматривается на комплексе точек факторного пространства основной рецептуры материала $\{x_3, x_4\}$.

Далее проведена оптимизация состава электроизоляционной керамики, она проводилась с помощью экспериментально-статистического моделирования. Также был проведен 4х-факторный эксперимент по плану B_4 , где варьировалось 4 рецептурно-технологических фактора: уровни факторов (-1, 0, 1); X_1 – порошкообразный базальт, %: 0, 25, 50; X_2 – волластонит, %: 0, 20, 40; X_3 – температура обжига, °С: 950, 1000, 1050; X_4 – время обжига, мин.: 30, 45, 60; остальное гончарная глина.

Параметрами оптимизации на начальном этапе исследований служили:

Y_1 – плотность, кг/м³; Y_2 – усадка, мм; Y_3 – водопоглощение, %; Y_4 – прочность на сжатие, МПа.

По результатам эксперимента с указанием средней ошибки S_y и уровня значимости α были рассчитаны математические модели свойств со всеми значимыми оценками коэффициентов (14-17) и их графические образы.

$$(Y_1) = 1633,219 - 26,833 x_1 + 51,42 x_1^2 - 36,438 x_1 x_2 + 38,938 x_1 x_3 - 81,222 x_2 - 61,079 x_2^2 + 15,813 x_2 x_4 + 46,389 x_3 - 76,579 x_3^2 + 14,438 x_3 x_4; \quad (14)$$

$$(Y_2) = 3,843 - 0,422 x_1 + 2,177 x_1^2 - 0,455 x_1 x_2 - 1,723 x_1 x_3 - 0,673 x_1 x_4 - 4,311 x_2 - 2,618 x_2^2 - 1,585 x_2 x_3 - 0,513 x_2 x_4 + 1,907 x_3 - 1,103 x_3^2 - 0,445 x_3 x_4 + 0,175 x_4 + 1,218 x_4^2; \quad (15)$$

$$(Y_3) = 15,45 + 1,47 x_2 - 0,29 x_3 x_4; \quad (16)$$

$$(Y_4) = 15,644 - 3,994 x_1 - 3,25 x_1 x_2 - 2,75 x_1 x_3 + 0,78 x_1 x_4 - 1,33 x_2 - 4,72 x_2^2 + 0,76 x_2 x_3 - 0,76 x_2 x_4 + 4,59 x_3 + 1,78 x_3^2 - 0,12 x_3 x_4 - 0,935 x_4. \quad (17)$$

Предварительный анализ моделей свойств материала (14, 15, 16, 17) показал, что наличие в составе волластонита x_2 снижает его плотность (Y_1), на что указывает линейный эффект $b_2 = -81,22$. Добавка порошкообразного базальта незначительно снижает плотность материала $b_1 = -26,833$. Повышение температуры термообработки приводит к повышению плотности материала $b_3 = 46,389$. Температура термообработки повышает усадку и она должно быть также оптимальной $x_3 = -1,103$. Прочность электрической керамики повышает температуру обжига, а наличие базальта должно быть оптимальным $x_1 = -3,25$. Эффект взаимодействия $b_{13} = -2,75$ указывает на то, что для обеспечения прочности необходимо учесть отрицательный эффект взаимодействия факторов x_3 и x_1 т.е., температуры и добавки порошкообразного базальта. В результате получается девять моделей, геометрические образы показывают, что максимальная прочность 30 МПа достигается при максимальной температуре обжига 1050 °С, но при времени выдержки 30 мин.

Анализ модели (18) и ее графического образа при различных уровнях выбранных четырех факторов показал, что без добавочный керамический материал только на основе гончарной глины обладает весьма низкой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2 \dots 2,5$.

При добавлении в состав композита волластонита и порошкообразного базальта установлено повышение диэлектрической проницаемости в 4 раза.

$$(Y_6) = 5,421 - 0,944 x_1 - 0,993 x_1^2 - 1,535 x_1 x_2 - 0,032 x_1 x_3 + 0,02 x_1 x_4 + 1,21 x_2 - 1,232 x_2^2 - 0,56 x_2 x_3 + 0,04 x_2 x_4 - 0,1 x_3 + 0,329 x_3^2 - 0,027 x_3 x_4 + 0,024 x_4 + 0,802 x_4^2. \quad (18)$$

На рис. 3 показано изменение диэлектрической проницаемости керамического материала с добавками волластонита и порошкообразного базальта в девяти точках факторного пространства x_3 и x_4 , т.е. при различных температурах обжига и времени выдержки.

Установлено, что при повышении количества волластонита до 40% значительно повышается диэлектрическая проницаемость керамического

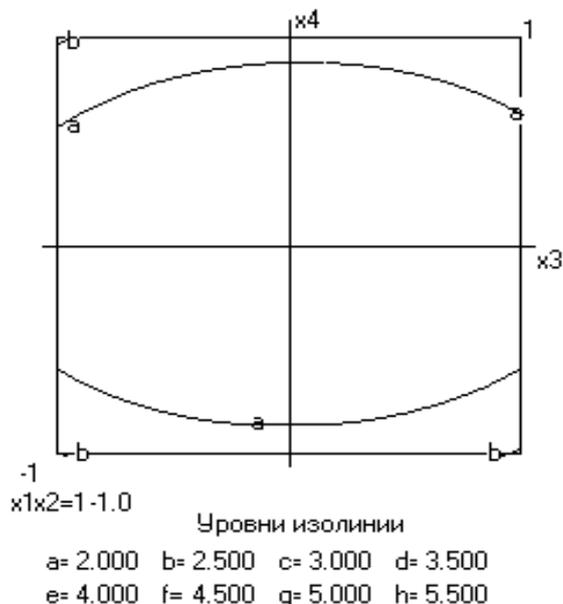


Рис. 3 (Y_6). - Диэлектрическая проницаемость бездобавочного электроизоляционного материала $Y_4 = f(x_3, x_4)$ при $x_1 = -1$; $x_2 = -1$.

материала от 2 до 8. Однако следует отметить, что наличие базальта не благоприятно влияет на диэлектрические свойства исследуемого материала и снижает диэлектрическую проницаемость с 8 до 4 даже при 40% содержании волластонита.

При анализе результатов измерений удельного электрического сопротивления керамического материала в 24 точках плана эксперимента видно, что требуемый показатель $\rho \geq 10^7$ соответствует точкам 9,10,11,12 где равны (2,33; 2,44; 2,3; 2,29)·10¹⁰. В этих точках x_1 - базальт соответствует нижнему уровню $x_1=-1$, т.е. нулевой концентрации. А волластонит соответствует верхнему уровню $x_2=+1$, т.е. 40%.

Получена и построена экспериментально-статистическая модель коэффициента теплопроводности электроизоляционной керамики

$$Y_{8(э)} = 1,060 - 0,056x_1 + 0,124x_1^2 + 0,053x_1x_2 + 0,069x_1x_3 - 0,048x_1x_4 - 0,101x_2 - 0,165x_2^2 - 0,046x_2x_3 + 0,067x_2x_4 - 0,043x_3 - 0,015x_3^2 + 0,064x_3x_4 + 0,058x_4 - 0,032x_4^2. \quad (19)$$

По экспериментально-статистической модели коэффициента теплопроводности (19) $Y_{8(э)}$ можно сделать предварительные выводы: значительное влияние на показатель теплопроводности влияет в первую очередь на содержание волластонита и затем на содержание базальта ($b_1 = -0,056$; $b_2 = -0,101$), температура обжига также снижает этот показатель, но в меньшей степени ($b_3 = -0,043$).

Кроме того, содержание базальта и температура обжига должны быть оптимальными на что указывает квадратичный эффект при факторах x_1 и x_2 ($b_{22} = -0,165$; $b_{33} = -0,015$).

Более наглядно изменение показателя теплопроводности от изменения всех четырех рецептурно-технологических факторов можно пронаблюдать на номограммах этого свойства.

На рис. 4 показано как меняется теплопроводность при изменении рецептуры при фиксированном времени обжига и при температурах 950 – 1050 °С.

Минимальное значение коэффициента теплопроводности $Y_{7(p)} \leq 0,75$ Вт/м·К наблюдается с увеличением содержания волластонита до 40% и максимум коэффициента теплопроводности $Y_{7(p)} \geq 1,05$ Вт/м·К наблюдается для составов с содержанием волластонита 0...30% и базальтового порошка 0...10% или 40...50% для температуры обжига 950 °С.

При увеличении температуры обжига до 1050 °С коэффициент теплопроводности керамики растет до $Y_{7(p)} \geq 1,2$ Вт/м·К с содержанием порошкообразного базальта 50% и волластонита в пределах 0...20%.

На рис. 4 показано, что при времени термообработки $X_4 = 45$ мин. и при различных температурах обжига тенденция изменения коэффициента теплопроводности одинакова. Так область минимальных значений коэффициента теплопроводности находится для составов с максимальным количеством волластонита X_2 - 40% и оптимальным количеством базальтового порошка X_1 - 0...30%.

На рис. 4 видно, что минимальный показатель теплопроводности при термообработки $X_4 = 60$ мин. составляет $Y_{7(p)} = 0,8$ Вт/м·К и обеспечивается при

максимальной температуре 1050 °С, а содержание волластонита при этом должно быть 40% и базальтового порошка 0...25%.

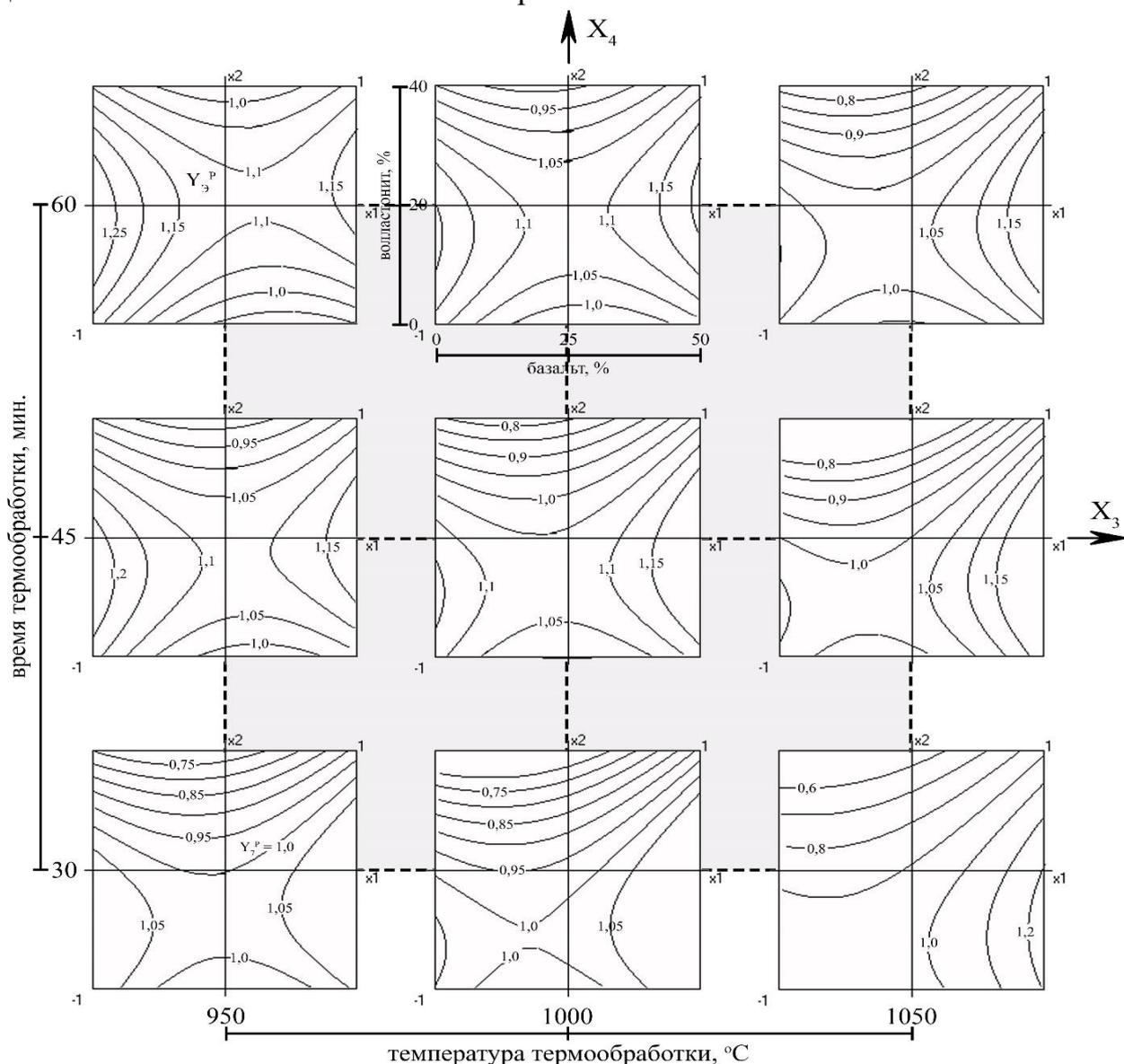


Рис.4. Номограммы $Y_8(\varepsilon) = f(x_1, x_2)$ на факторной плоскости X_3 и X_4 . (температура обжига $X_3 = 950; 1000; 1050$ °С; время ТО $X_4 = 30, 45, 60$ мин.).

На технологической факторной плоскости (рис. 4) X_3 и X_4 показано как изменяется коэффициент теплопроводности во всех девяти точках пространства. Здесь можно увидеть, что минимальное значение коэффициента теплопроводности $Y_8(\varepsilon) \leq 0,6$ Вт/м·К электроизоляционная керамика достигает при высокой температуре обжига 1050 °С и меньшем времени обжига 30 минут. При этом содержание волластонита должно быть на верхнем уровне 40%, а содержание базальтового порошка не более 25%. Также можно отметить, что повышение температуры обжига до 1050 °С при различном времени обработки приводит к снижению коэффициента теплопроводности.

Увеличение времени обжига не приводит к положительным результатам и для обеспечения низкого значения коэффициента теплопроводности достаточно обжигать 30 минут при 1050 °С.

На основе оптимизации состава и свойств керамических композитов электроизоляционного назначения с использованием математико-

статистического моделирования были отработаны режимы технологического процесса: давления прессования, температуры сушки, температуры обжига. Оптимизирован состав и свойства электроизоляционной керамики на основе керамических матрицах из базальта Сулуу-Терекского месторождения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании комплексных исследований впервые определен химико-гранулометрический состав гончарной глины Кызыл-Кийского месторождения и химико-минералогический состав базальта Сулуу-Терекского месторождения. Установлено, что данные материалы местных месторождений по своим термическим и технологическим параметрам подходят для получения композиционных керамических изделий.
2. Впервые, на основе экспериментально-статистических моделей оптимизированы рецептурно-технологические параметры плотности прочности и сжимаемости композиционных базальтовых материалов, которые были использованы для изготовления базальтовых плит теплоизоляционного назначения при обычных климатических условиях в интервале температуры от -100 до $+250$ °С.
3. Применение математико-статистического моделирования позволило установить оптимальный состав электроизоляционной керамики технического назначения для системы глина-базальт-волластонит, где впервые получены изолинии физико-технических характеристик разработанной керамики (плотность, прочность, усадка, водопоглощение) в зависимости от исходных компонентов и технологических факторов.
4. Исследованы расчетным и экспериментальным путем коэффициенты теплопроводности базальтовых материалов и их композитов на керамических матрицах в зависимости от состава и технологических факторов.
5. Оптимизирован состав теплоизоляционного и электроизоляционного материалов композита на неорганических матрицах. Впервые проведены исследования физико-технических характеристик нового материала. Опытно-промышленная партия разработанного материала была использована и внедрена на производственном оборудовании для тепло- и электроизоляции в цехе ОсОО «Бай Элим Компани».

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. **Атырова, Р.С.** Технология получения супертонких волокон из алевролитового базальта [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // Известия ОшГУ. – №2. – Ош, 2012. – С. 80-84.
2. **Атырова, Р.С.** Исследование минералогического состава алевролитового базальта [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // Научно-информационный журнал «Материаловедение» ИФТПиМ НАН КР. – № 1. – Бишкек, 2012. – С. 49-52.
3. **Атырова, Р.С.** Электрофизические процессы, происходящие при нагревании алевролитового базальта [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // Научно-информационный журнал «Материаловедение» ИФТПиМ НАН КР. – № 1. – Бишкек, 2012. – С. 49-52.
4. **Атырова, Р.С.** Исследование химико-минералогического состава гончарной глины с целью получения тонкой керамики [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Р.С. Атырова // Известия ОшГУ. – № 1. – Ош, 2012. – С. 59-62
5. **Атырова, Р.С.** Оптимизация состава и свойств технической керамики на основе местного сырья [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Р.С. Атырова // ОшМУнун Жарчысы. – №2. – Ош, 2013. – С. 115-119
6. **Атырова, Р.С.** Определение коэффициента теплопроводности базальтоволокнистого материала методом неограниченного цилиндрического слоя [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Р.С. Атырова, А.Т. Кайназаров // Научно-информационный журнал «Материаловедение» ИФТПиМ НАН КР. – № 1. – Бишкек, 2013. – С. 102-105.
7. **Атырова, Р.С.** Исследование физико-механических характеристик базальтового песка на цементных матрицах [Текст] / [Ж.К. Айдаралиев, Р.С. Атырова, А.Т. Кайназаров. и др.]// Научно-информационный журнал «Материаловедение», ИФТПиМ НАН КР. – № 2. – Бишкек, 2013. – С. 199-203.
8. **Атырова, Р.С.** Исследование физико-технических качеств супертонких волокон из алевролитового базальта [Текст] / [Ж.К. Айдаралиев, А.Т. Кайназаров, Р.С. Атырова и др.]// Труды Международной научной конференции «Современные проблемы механики сплошной среды», посвященной памяти Академика М.Я. Леонова. – Бишкек, 2012. – С. 82-88.
9. **Атырова, Р.С.** Исследование физико-технологических характеристик алевролита с целью получения супертонких волокон [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // Материалы научно-практической конференции «Достижения вузовской науки» – Кокшетау, 2014. – С. 14-18.
10. **Атырова, Р.С.** Исследование физико-технических характеристик композитов на основе алевролита [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // «Вестник КГУСТА», – № 1. – Бишкек, 2014. – С. 135-137.

11. **Атырова, Р.С.** Синергетический подход в технологии керамики на основе минералов и горных пород [Текст] / Р.С. Атырова. // Научно-информационный журнал «Материаловедение» ИФТПиМ НАН КР. – № 1. – Бишкек, 2014. – С. 8-11.

12. **Атырова, Р.С.** Оптимизация прочности базальтовых композиционных плит [Текст] / Р.С. Атырова // Научно-информационный журнал «Материаловедение» ИФТПиМ НАН КР. – № 1. – Бишкек, 2014. – С. 11-16.

13. **Атырова, Р.С.** Оптимизация прочности композиционных плит на глинистых матрицах [Текст] / Р.С. Атырова // «Вестник КГУСТА». – № 1. – Бишкек, 2014. – С. 137-142.

14. **Атырова, Р.С.** Состав и свойства алевролитовых пород для производства каменного литья [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // Новые технологии и проблемы технических наук. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. – Красноярск, 2014. – С. 34-37

15. **Атырова, Р.С.** Исследование состава и свойств алевролитовых и базальтовых волокон. [Текст] / Ж.К. Айдаралиев, Н.А. Сопубеков, Р.С. Атырова // Журнал “Доклады” Национальной академии наук Республики Казахстан – № 2. – Казахстан, 2015. – С. 128-132

РЕЗЮМЕ

диссертационной работы Атыровой Рахат Сулаймановны на тему: «Разработка технологии керамических материалов и изделий с использованием местного базальта» на соискание ученой степени кандидата технических наук специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Ключевые слова: базальт, базальтовое супертонкое волокно, гончарная глина, композит, полиномиальные модели, математико-статистическое моделирование, электроизоляционная керамика.

Объекты исследования: базальт Сулуу-Терекского месторождения, супертонкое волокно на основе базальта, гончарная глина.

Предмет исследования: керамические композиционные материалы и изделия на основе базальта.

Цель исследования: исследование и разработка технологии керамических материалов и изделий с использованием местного базальта

Методы исследования: в работе были использованы методы регрессионного анализа, метод наименьших квадратов, экспериментальные и расчетные методы коэффициента теплопроводности, методы механических и электрофизических испытаний.

Научная новизна:

– исследованы особенности состава и структуры базальтовых волокон с целью получения керамических композитов;

– проведено оптимизация состава и свойств теплоизоляционных базальтовых плит на керамических и органических матрицах;

– с использованием экспериментально-статистического моделирования найдены оптимальные составы и свойства электроизоляционной керамики на основе гончарной глины, базальта и волластонита;

– разработана технология керамического композита и изделий на основе местного базальта.

Практическое значение исследования: Новая электроизоляционная керамика и теплоизоляционные плиты полученных с оптимизацией базальтового состава на керамических и органических матрицах (связующих) имеет важное значение для решения технико-экономических проблем в отрасли энергетики и жилищного строительства.



Атырова Рахат Сулаймановнанын

«Жергиликтүү базальтты колдонуу менен керамикалык материалдардын жана жасалгалардын технологиясын иштеп чыгуу» - деген темадагы 01.04.07 – конденцияланган абалдын физикасы адистиги боюнча техника илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасын изденүү үчүн жазылган диссертациялык ишинин

РЕЗЮМЕСИ

Урунттуу сөздөр: Базальт, базальттык өтө ичке була, карапа жасалуучу топурак, композит, полиномиалдык моделдер, математика-статистикалык моделдештирүү, электризоляциялык керамика.

Изилдөө объектиси: Сулуу-Терек жерлигиндеги базальт, базальттын негизиндеги өтө ичке була, карапа жасалуучу топурак.

Изилдөөнүн предмети: базальттын негизинде керамикалык композициондук материалдар жана жасалгалар.

Изилдөөнүн максаты: жергиликтүү базальтты колдонуу менен керамикалык материалдардын жана жасалгалардын технологиясын изилдөө жана иштеп чыгуу.

Изилдөөнүн ыкмалары: Изилдөө регрессиондук анализ методу, эн кичине квадраттар методу, жылылуук өткөрүмдүүлүк коэффициенттин эксперименталдык жана эсептик (расчеттук) методдору, механикалык жана электрофизикалык сыноо методдорун колдонуу менен жүргүзүлдү.

Изилдөөнүн илимий жаңылыгы:

- керамикалык композиттерди алуу максатында базальттык булалардын курамынын жана түзүлүшүнүн өзгөчөлүктөрү изилденген;
- керамикалык жана органикалык байланыштыргычтагы (матрица) базальттык композиттен жылуулук өткөрбөөчү плиталардын курамын жана касиеттерин оптимизациялоо жүргүзүлдү;
- эксперименталдык статистикалык моделдештирүүнү колдонуу менен карапа жасалуучу топурак, базальт жана волластониттин негизиндеги электризоляциялык керамиканын оптималдуу курамы жана касиеттери табылды;
- жергиликтүү базальттын негизинде керамикалык композиттин жана жасалгалардын технологиясы иштелип чыгарылды.

Изилдөөнүн практикалык маанилүүлүгү: Керамикалык жана органикалык матрицалардагы базальттын курамын оптимизациялоо менен алынган жаңы электризоляциялык керамика жана жылуулук өткөрбөөчү базальттык плиталар энергетика жана турак үй курулуш тармагында технико-экономикалык көйгөйлөрдү чечүүдө зор мааниге ээ.



SUMMARY

Dissertation «Development of technology for ceramic materials and products using local basalt» of Atyrova Rahat Sulaymanovna submitted for the scientific degree of candidate of science in technical sciences, speciality 01.04.07 – Condensed-matter physics

Keywords: basalt, basalt super thin fibre, pottery clay, composite, polynomial models, mathematical and statistical modelling, insulating ceramic.

Objects of research: Basalt of Suluu-Terek deposit, super thin fibre on the basis of basalt, pottery clay.

Subject of research: Ceramic composite materials and products on the basis of basalt.

Purpose of the work: Research and development of technology of ceramic materials and products using local basalt

Research methodology: Research methods and equipment: In this dissertation paper we have used the following methods: regression analysis, least squares method, experimental and computational methods of thermal conductivity by mechanical and electrical tests.

Scientific novelty:

- features of the composition and structure of basalt fibres have been analysed to produce ceramic composites;
- optimization of the composition and properties of thermal insulation of basalt slabs in the ceramic and organic matrices has been carried out;
- with the use of experimental and statistical modelling there have been found the optimal composition and properties of insulating ceramics on the basis of pottery clay, basalt, and wollastonite;
- technology of ceramic and composite-based products based on local basalt has been developed.

The practical significance of research: New insulating ceramics and insulating panels obtained with the optimization of basaltic composition on ceramic and organic matrix (binder) is essential to address the technical and economic problems in the energy sector and housing.



Подписано в печать 10.08.2015
Бумага офсетная. Формат 60x84
Объем 1,5 п.л.
Тираж 200 экз. Заказ № 05219

Отпечатано в РИО ОшГУ, г. Ош, ул. Исанова 81.

