

ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ, ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАРШАЛЛИТА И ДОБАВОК ВОЛЛАСТОНИТА

В.И. Верещагин, М.Е. Курбанбаев, Б.О. Есимов, Л.О. Роот, Н.В. Могилевская

Владимир Иванович Верещагин*

Научно-образовательный центр Н. М. Кижнера, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: vver@tpu.ru*

Мухтар Ендибаевич Курбанбаев (ORCID 0000-0003-0626-5934), Беген Омарович Есимов

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, пр. Тауке хана, 5, Шымкент, Республика Казахстан, 160012

E-mail: muk81981@mail.ru, boyessimov@gmail.com

Людмила Олеговна Роот (ORCID 0000-0002-6898-5999)

Отделение химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Наталья Викторовна Могилевская

Кафедра товароведения и экспертизы товаров, Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, г. Красноярск, Российская Федерация, 660041

E-mail: moginatalya@yandex.ru

Исследовано влияние маршаллита при полной замене им кварца и добавок волластонита (2,0 мас.%) на процессы спекания, фазообразования, структуру и свойства электротехнического фарфора. Объектом исследования является электротехнический фарфор традиционного компонентного состава (каолин, пластичная глина, полевои шпат, кварцевый песок). Установлено, что процессы плавления и спекания при обжиге фарфора исследованных составов не соответствуют равновесным. Образование расплавов тройных эвтектик систем $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ при температурах 985 и 1050 °С в количествах 45–60% не происходит. Образование расплава при обжиге керамики происходит за счет частных бинарных эвтектик «альбит – кремнезем» и «ортоклаз-кремнезем» при взаимодействии полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами (990 – 1060 °С). Связано это с тем, что первичный муллит образуется при температурах его стабильного состояния выше 1200 °С. Фактические процессы образования расплава при обжиге фарфора не являются равновесными. Перекристаллизация муллита происходит за счет растворения первичного муллита в расплаве с последующей кристаллизацией игольчатого муллита. Замена кварцевого песка на маршаллит приводит к снижению температур взаимодействия кремнезема с полевым шпатом и образованию первичного расплава, что отражается на снижении температуры обжига керамики на 70° с 1340 до 1270 °С. Добавка волластонита – $CaSiO_3$ (2 %мас.) интенсифицирует процесс растворения первичного муллита и кристаллизацию игольчатого муллита. Длина игл муллита увеличивается от 2–3 мкм до 7–10 мкм, иглы муллита образуют агрегаты, что обеспечивает увеличение прочности фарфора при изгибе на 36% до 80 МПа.

Ключевые слова: электротехнический фарфор, каолин, глина, полевои шпат, маршаллит, волластонит, муллит, игольчатые кристаллы

**SINTERING PROCESSES, PHASE AND STRUCTURE FORMATION AND PROPERTIES
OF ELECTRICAL PORCELAIN WITH THE USE OF MARSHALLIT
AND WOLLASTONITE ADDITIVES**

V.I. Vereshchagin, M.Ye. Kurbanbayev, B.O. Yessimov, L.O. Root, N.V. Mogilevskaya

Vladimir I. Vereshchagin*

Kizhner Research Center, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: vver@tpu.ru*

Mukhtar Ye. Kurbanbayev (ORCID 0000-0003-0626-5934), Begen O. Yessimov

Mukhtar Auezov South Kazakhstan State University, Tauke khan ave., 5, Shymkent, 160012, Republic of Kazakhstan

E-mail: muk81981@mail.ru, boyessimov@gmail.com

Liudmila O. Root (ORCID 0000-0002-6898-5999)

Division for Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Natalya V. Mogilevskaya

Merchandising and Goods Expertise Department, Siberian Federal University, Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

E-mail: moginatalya@yandex.ru

The effect of marshallite upon its complete replacement of quartz and wollastonite additions (2.0 wt.%) on the sintering and phase formation processes, as well as the structure and properties of insulation porcelain was studied. The object of study is insulation porcelain of typical component composition (kaolin, soft clay, feldspar, quartz sand). It has been established that the processes of melting and sintering at firing of the investigated porcelain compositions are not equilibrium. The formation of ternary eutectics fusions of the $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ systems at temperatures of 985 and 1050 °C in amounts of 45–60% does not occur. The formation of a fusion during firing of ceramics occurs due to partial binary eutectics “white feldspar-earth silicon” and “orthoclase feldspar-earth silicon” during the interaction of feldspar with silica-containing components (990–1060 °C). This is due to the fact that primary mullite is formed at temperatures of its stable state above 1200 °C. The actual processes of fusion formation during porcelain firing are not equilibrium. Recrystallization of mullite occurs due to the dissolution of primary mullite in the fusion, followed by crystallization of acicular mullite. Replacing of quartz sand with marshallite leads to a decrease in the temperatures of earth silicon with feldspar interaction and the formation of a primary fusion, which results in a decrease in the ceramics firing temperature by 70° from 1340 to 1270 °C. The addition of wollastonite – $CaSiO_3$ (2 %wt.) intensifies the process of primary mullite dissolution and crystallization of acicular mullite. The length of the mullite needles increases from 2–3 μm up to 7–10 μm, the mullite needles form aggregates, which provides an increase in the bending strength of porcelain by 36% up to 80 MPa.

Key words: electrical porcelain, kaolin, clay, feldspar, marshallite, wollastonite, mullite, acicular crystals

Для цитирования:

Верещагин В.И., Курбанбаев М.Е., Есимов Б.О., Рот Л.О., Могилевская Н.В. Процессы спекания, фазообразования, формирование структуры и свойства электротехнического фарфора с использованием маршаллита и добавок wollastonита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 87–98. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6960.

For citation:

Vereshchagin V.I., Kurbanbayev M.Ye., Yessimov B.O., Root L.O., Mogilevskaya N.V. Sintering processes, phase and structure formation and properties of electrical porcelain with the use of marshallit and wollastonite additives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 87–98. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6960.

ВВЕДЕНИЕ

Электротехнический фарфор широко используется как керамический материал для высоковольтных и низковольтных изоляторов по ГОСТ 20419-83. Материалы керамические электротехнические. Высоковольтные изоляторы используются для службы при напряжении свыше 500 вольт, низковольтные – при напряжении до 500 вольт. Температура обжига изделий составляет 1280-1320 °С [1, 2]. Используют три типа электротехнического фарфора: полевошпатовый с содержанием глинистых компонентов 45-50%, кварцевого компонента 20-25%, полевого шпата 25-30%; кварцевый, содержащий 25-35% кварца, 45-50% глинистых компонентов, 17-22% полевого шпата; глиноземистый, имеющий в составе повышенное количество глинозема [1]. Фазовый состав традиционного электротехнического фарфора представлен муллитом (20-25 % мас.), кварцем (25-27 % мас.), стекловидной фазой (50-55 % мас.) Основными компонентами электротехнического фарфора являются обогащенный каолин, пластичная маложелезистая глина, кварцевый компонент, полевой шпат с повышенным калиевым модулем. Дополнительное введение глинозема приводит к увеличению содержания муллита, появлению корунда, уменьшению содержания кварца и стекловидной фазы. Научные исследования по электротехническому фарфору направлены на улучшение диэлектрических и прочностных характеристик и на снижение температур обжига изделий [3-8]. Снижение температуры спекания фарфора без изменения традиционного компонентного состава достигается увеличением дисперсности кварца с помощью дополнительного измельчения или использования природного высокодисперсного кварца – маршаллита [9-11]. Для фарфора низкотемпературного обжига эффективной является добавка диоксида ($\text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Si}_2\text{O}_6$). Она снижает температуру спекания фарфора на 100° до 1220 °С, при этом прочность увеличивается на 30% [12]. Прочность фарфора возрастает с увеличением содержания вторичного муллита игольчатой формы, кристаллизующегося из расплава. Кальцийсодержащие добавки в шихту способствуют кристаллизации игольчатого муллита из расплава, образующегося при обжиге фарфора [13]. Исследований по совместному влиянию маршаллита и добавок волластонита на процессы образования расплава и кристаллизацию игольчатого муллита при обжиге электротехнического фарфора в научной литературе не установлено. Известна

публикация соавторов настоящей статьи (Верещагин В.И., Курбанбаев М.Е., Есимов Б.О.) [14, 15], где изложены результаты исследований влияния маршаллита и добавок волластонита на спекание, структуру и свойства электротехнического фарфора традиционного фазового состава: муллит – кварц – стекло. Установлено снижение температуры спекания и увеличение механической прочности фарфора при улучшении электрофизических характеристик.

Целью данной работы является исследование особенностей физико-химических процессов образования расплава и кристаллизации игольчатого муллита при обжиге электротехнического фарфора при замене кварцевого песка на маршаллит и использовании в качестве минерализатора волластонита (CaSiO_3).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использовались компоненты сырья месторождений Республики Казахстан [16]. Глинистые компоненты представлены обогащенным каолином (месторождение Союзное) [17] и обогащенной беложгущейся глиной (месторождение Берлинское). Глинистое сырье отличается высоким содержанием Al_2O_3 и небольшим содержанием примесей: в каолине – не более 1,1 % мас.; в глине – не более 4,0 % мас. В качестве плавня использован полевой шпат (месторождение Сарыбулакское), содержание примесей – 0,6 % мас., калиевый модуль 1,5. Использован кварцевый песок месторождения Мугоджарское, содержание SiO_2 – 98,2 % мас. В качестве высокодисперсного кварца использован маршаллит (месторождение Мансурата), содержание SiO_2 – 95,8 % мас., примесным минералом является каолинит, за счет чего содержание Al_2O_3 в породе составляет 4,06 % мас., примесей оксидов железа содержится 0,14 % мас. В качестве минерализатора использован волластонит (месторождение Верхне-Бадамское), содержание примесей – 2,0 % мас. Химический состав компонентов представлен в табл. 1.

Основным отличием маршаллита от кварцевого песка является более высокая дисперсность: содержание частиц менее 10 мкм составляет 86,43 % мас., в кварцевом песке содержание частиц размером 100-500 мкм составляет 91,7% (табл. 2).

Измельчение шихт на основе представленных компонентов осуществлялось в лабораторных шаровых мельницах до остатка на сите № 0063 – 0,5%. В качестве мелющих тел использовали ура-

литовые шары. Образцы для испытаний и исследований формовались пластическим методом. Прочность при сжатии и изгибе, электрическую

прочность, диэлектрическую проницаемость образцов определяли по ГОСТ 24409-80, водопоглощение – по ГОСТ 26093-84.

Таблица 1

Химический состав используемых сырьевых компонентов, % мас.
Table 1. The chemical composition of the raw materials used

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO (Fe ₂ O ₃)	TiO ₂	Δm _{пр}
Каолин*	50,69	36,34	0,29	0,08	0,17	-	-	0,51	11,88
Глина*	49,69	31,02	0,61	0,07	0,78	0,11	0,85	0,42	14,92
Полевой шпат	78,78	10,55	0,14	-	6,02	4,04	0,47	-	-
Кварцевый песок	98,20	0,40	0,14	0,09	0,17	0,17	0,11	0,05	0,6
Маршаллит	95,80	4,06	-	-	-	-	0,14	-	-
Волластонит	46,42	0,11	46,09	0,50	0,70	0,20	0,53	-	-

Примечание: * Каолин и глина обогащенные
Note: * Kaolin and clay enriched

Таблица 2

Гранулометрический состав кварцсодержащих компонентов
Table 2. Granulometric composition of quartz-containing components

Наименование минерального сырья	Содержание фракций % мас., размер частиц, мм							
	менее 0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,05	0,05-0,1	0,1-0,5	0,5-1,0	более 1,0
Кварцевый песок	-	-	-	5,45	2,53	91,70	0,20	0,12
Маршаллит	10	29,15	47,23	4,13	1,18	5,30	2,61	0,4

Таблица 3

Компонентные составы фарфоровых масс
Table 3. Blend composition of porcelain mixtures

Минеральное сырье	Экспериментальные составы, в мас. %			
	М.1 (базовая шихта)	М.2 (шихта с маршаллитом)	М.3 (шихта с добавкой волластонита)	М.4 (шихта с маршаллитом и добавкой волластонита)
Каолин	27,5	27,5	27,5	27,5
Глина	22,5	22,5	22,5	22,5
Полевой шпат	32	32	30	30
Кварцевый песок	18	-	18	-
Маршаллит	-	18	-	18
Волластонит	-	-	2	2

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия), электронномикроскопический анализ – на электронном микроскопе JSM 6000 (Jeol, Япония). Вероятные фазовые равновесия при обжиге фарфоровых масс оценивали с использованием диаграмм состояния систем «R₂O – Al₂O₃ – SiO₂», где R – K и Na [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По компонентному составу за основу взят полевошпатовый электротехнический фарфор с содержанием глинистых компонентов 50 % мас., полевого шпата – 32 % мас., кварцевого песка – 18 % мас. (шихта М.1). В шихте М.2 кварцевый песок заменен на маршаллит. В шихте М.3 кварцевым компонентом сохраняется кварцевый песок, изменения заключаются в добавке волластонита (2 % мас.) за

счет полевого шпата. Шихта М.4 содержит маршаллит в качестве кварцевого компонента и добавку волластонита (табл. 3).

Количество добавки волластонита (2,0 % мас.) в шихту определялось по прочности обожженных образцов фарфора с различными количествами волластонита от 0,5% до 3,0% по массе с интервалом 0,5%.

Предварительная оценка образования расплава при обжиге фарфоровых масс проведена построением равновесных кривых плавкостей модельных смесей при пересчете многокомпонентной смеси на тройные системы (табл. 4) с использованием диаграмм состояния систем R₂O–Al₂O₃–SiO₂ [18]. Пересчет многокомпонентной смеси на тройные системы приемлем, так как содержание примесных оксидов в массах находится в пределах 2 % мас. (табл. 4).

Таблица 4

Граничные и средние значения содержания оксидов в фарфоровых массах и пересчитанные на тройные системы $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Table 4. Boundary and average values of the oxides content in porcelain mixtures and converted to ternary systems $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Обозначение объекта	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Массы М.1, М.2, М.3, М.4	71,49-72,94	21,87-22,78	0,58-0,68	0,31-1,12	0,05-0,7	2,32-2,36	1,13-1,45	0,36-0,40
Среднее значение	72,20	22,17	0,63	0,74	0,06	2,34	1,30	0,39
Модельная масса в системе K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	72,00	22,40	-	-	-	5,60	-	-
Модельная масса в системе Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	73,30	22,80	-	-	-	-	3,90	-

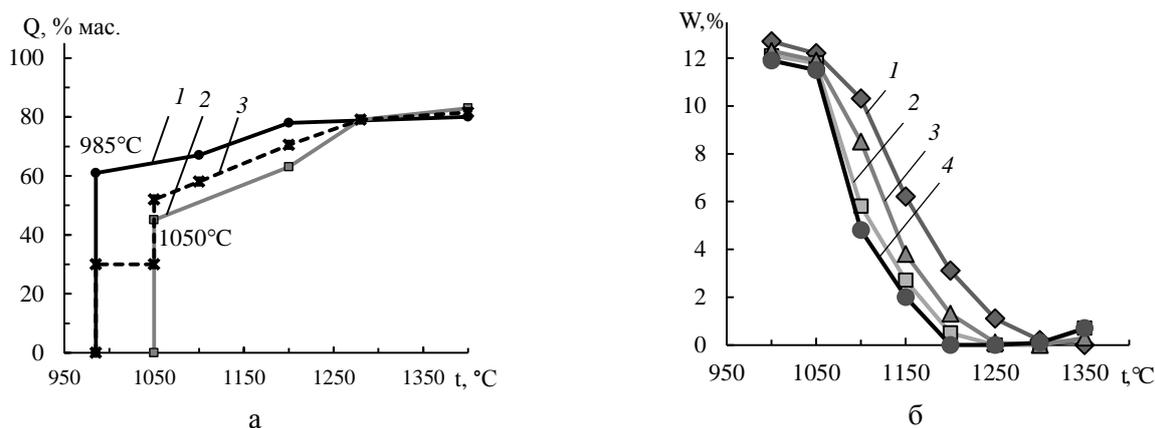


Рис. 1. Результаты исследования спекания фарфоровых масс: а) равновесные кривые плавкости при пересчете составов на трехкомпонентные системы: 1 – система $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 2 – система $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$; 3 – кривая плавкости с учетом калиевого модуля полевого шпата (Q – количество расплава, % мас., t – температура, °C); б) водопоглощение (W) образцов фарфора, обожженных при различных температурах (t): 1 – М.1; 2 – М.2; 3 – М.3; 4 – М.4

Fig. 1. The results of the investigation of porcelain mixtures sintering: a) equilibrium melting curves of the recalculated for three-component systems compositions: 1 – $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system; 2 – $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system; 3 – melting curve as applied to potassium component of feldspar (Q – fusion content, % wt., t – temperature, °C); b) water absorption (W) of porcelain samples fired at different temperatures (t): 1 – M.1; 2 – M.2; 3 – M.3; 4 – M.4

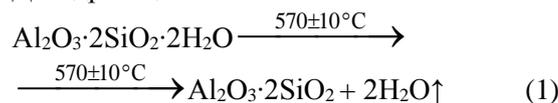
Анализ кривых плавкостей модельных смесей (рис. 1а) показывает, что при достижении равновесных состояний в процессе обжига фарфора, в случае калиевого полевого шпата при эвтектической температуре – 985 °C образуется 61% расплава (кривая 1), а в случае натриевого полевого шпата при эвтектической температуре – 1050 °C образуется 44% расплава (кривая 2). Равновесная кривая плавкости с учетом калиевого модуля полевого шпата фарфоровых масс на рис. 1а (кривая 3) показывает, что при 985 °C образуется 30% расплава, затем при 1050 °C дополнительно образуется 22% расплава. Общее количество равновесного расплава при 1050 °C составляет 52%, что соответствует количеству стекловидной фазы спеченных до нулевого водопоглощения образцов электротехнического фарфора исследованных составов (рис. 1б).

Зависимости водопоглощения от температуры обжига исследованных фарфоровых масс (рис. 1б) констатируют, что после обжига при

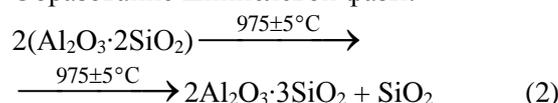
1050 °C водопоглощение образцов М.1–М.4 находится в границах 12,0–12,7%. Данные результаты являются подтверждением того, что образование расплава при обжиге фарфора не является равновесным при рассмотрении процессов плавления в системах $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

Это несоответствие объективно и связано с тем, что при температурах 985–1050 °C еще не происходит зарождения муллитовой фазы после дегидратации каолинита глинистых компонентов [19, 20].

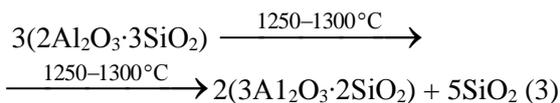
Дегидратация каолинита:



Образование шпинелевой фазы:



Синтез муллитовой фазы:



Процессы образования расплава, соответствующие равновесным при обжиге муллитового фарфора, наиболее вероятны при использовании предварительно синтезированного дисперсного муллита. Научные исследования по синтезу муллита постоянно проводятся [21-28] и востребованы в технологии керамических материалов с муллитовой фазой.

Образование расплава при температурах 990 °С и 1062 °С связано с плавлением бинарных эвтектик частных систем «SiO₂ – K₂O·Al₂O₃·SiO₂» и «SiO₂ – Na₂O·Al₂O₃·SiO₂», соответственно. Это подтверждают зависимости усадки и водопоглощения от температуры обжига композиций: полевого шпата (64 % мас.), кварцевый компонент (36 % мас.) (рис. 2), что соответствует соотношению компонентов в фарфоровых массах М.1 и М.2. Интенсивная усадка образцов композиций полевого шпата с маршаллитом начинается с 1000 °С, заканчивается при 1200 °С и составляет 14,3% (рис. 2, кривая 1.2). В композиции полевого шпата с кварцевым песком температурный диапазон интенсивной усадки сдвигается выше на 100° (рис. 2, кривая 1.1): начало – 1100 °С, окончание – 1300 °С (14,3%). Разница температур достижения максимальной усадки составляет 100°.

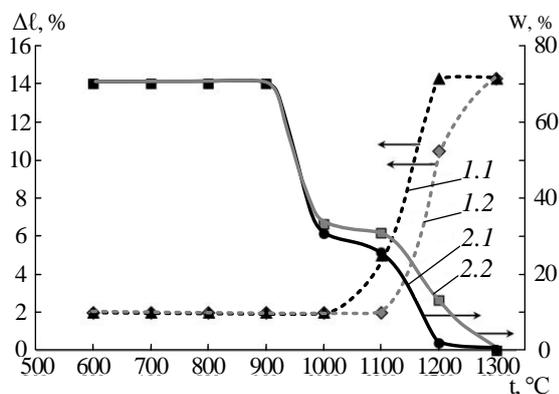


Рис. 2. Усадка (Δl) и водопоглощение (W) образцов композиций полевого шпата с кремнеземсодержащими компонентами, обожженных при температурах (t) 600–1300 °С: 1.1 – усадка образца полевого шпата с маршаллитом; 1.2 – усадка образца полевого шпата с кварцевым песком; 2.1 – водопоглощение образца полевого шпата с маршаллитом; 2.2 – водопоглощение образца полевого шпата с кварцевым песком

Fig. 2. Shrinkage (Δl) and water absorption (W) of samples of feldspar compositions with silica-containing components fired at temperatures (t) 600–1300 °С: 1.1 – shrinkage of a feldspar sample with marshallite; 1.2 – shrinkage of a feldspar sample with quartz sand; 2.1 – water absorption of a feldspar sample with marshallite; 2.2 – water absorption of a feldspar sample with quartz sand

Наблюдаются два температурных интервала уменьшения водопоглощения образцов после обжига. Первый интервал от 900 °С до 1100 °С характеризуется тем, что при 1000 °С водопоглощение уменьшается с 70% до 30,5% с маршаллитом и до 33,2% с кварцевым песком. Обжиг при 1100 °С приводит к дополнительному уменьшению водопоглощения на 4,7% и 2,2%, соответственно. Второй интервал температур от 1100 °С до 1300 °С характеризуется равномерным уменьшением водопоглощения до нулевых значений. При этом водопоглощение образцов композиции с маршаллитом снижается интенсивней уже при 1200 °С и соответствует 2,0%. В табл. 5 приведены расчетные количества расплавов бинарных эвтектик, образующихся при обжиге фарфоровых масс при температурах 990 °С (17,47 % мас.) и 1060 °С (16,13 % мас.). Суммарное количество расплава при 1060 °С в равновесном состоянии составляет 33,6 % мас. Фактически при этих температурах при скорости нагрева 50 °С/ч количество расплава значительно меньше равновесного. Достижение расчетного количества расплава происходит при значительном перегреве. Для образцов композиции полевого шпата с маршаллитом перегрев составляет около 140° при температуре 1200 °С, для образцов композиции полевого шпата с кварцевым песком перегрев составляет 240° при температуре 1300 °С (рис. 2).

Таблица 5

Количество эвтектических расплавов в композиции полевого шпата-кварц
Table 5. The amount of eutectic melts in the feldspar-quartz composition

Содержание компонентов в массах М.1, М.2, % мас.		Расчетное количество расплавов бинарных эвтектик, % мас.		Суммарное количество расплава, % мас.
Кварц	Полевой шпат	Эвтектика Кварц – ортоклаз (K ₂ O-9,8, Al ₂ O ₃ -10,7, SiO ₂ -79,5)	Эвтектика Кварц – альбит (Na ₂ O-8,0, Al ₂ O ₃ -13,0, SiO ₂ -79,0)	
18	32	990 °С	1060 °С	1060 °С
		17,47	16,13	33,6

Разница температур перегрева составляет 100 °С, что связано с различной дисперсностью кварцевых компонентов. При измельчении непластичных компонентов до – 60 мкм доминирующим размером частиц является 30±5 мкм. Размер 30 мкм взят для частиц полевого шпата (рис. 3а, 3б) и квар-

цевого песка (рис. 3а) в моделях распределения частиц в бинарных композициях. В маршаллите 86% частиц соответствуют размерам менее 10 мкм (табл. 2). Модель распределения частиц кварца маршаллита размером 3 мкм в контакте с частицами полевого шпата 30 мкм приведена на рис. 3б.

Отношение количеств полевого шпата и кварца в композиции с кварцевым песком по массе и объему приближается к отношению 2:1. При одинаковом размере частиц число контактов между частицами компонентов равно 6 (рис. 3а). В композиции полевого шпата с маршаллитом при размере частиц кварца 3 мкм, число частиц кварца на поверхности частицы полевого шпата размером 30 мкм составляет 400, то есть число контактов (рис. 3б). Число контактов пре размере частиц кварца 5 мкм

– 144, при размере частиц кварца 10 мкм – 36, что на 2 порядка по основной массе превышает число контактов по сравнению с композицией полевого шпата с кварцевым песком.

На рис. 3в показана схема диффузии катионов Al^{3+} , Na^+ , K^+ в контактной зоне твердых частиц полевого шпата с кварцем до образования эвтектических расплавов (990 °С). Диффузия катионов направлена к частицам кварца. При температурах 990 °С и выше происходит образование расплава бинарной эвтектики $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - SiO_2$ в локальных областях частиц полевого шпата (рис. 3г), при условии трансформации твердого раствора с выходом катионов Al^{3+} и Na^+ по схеме:

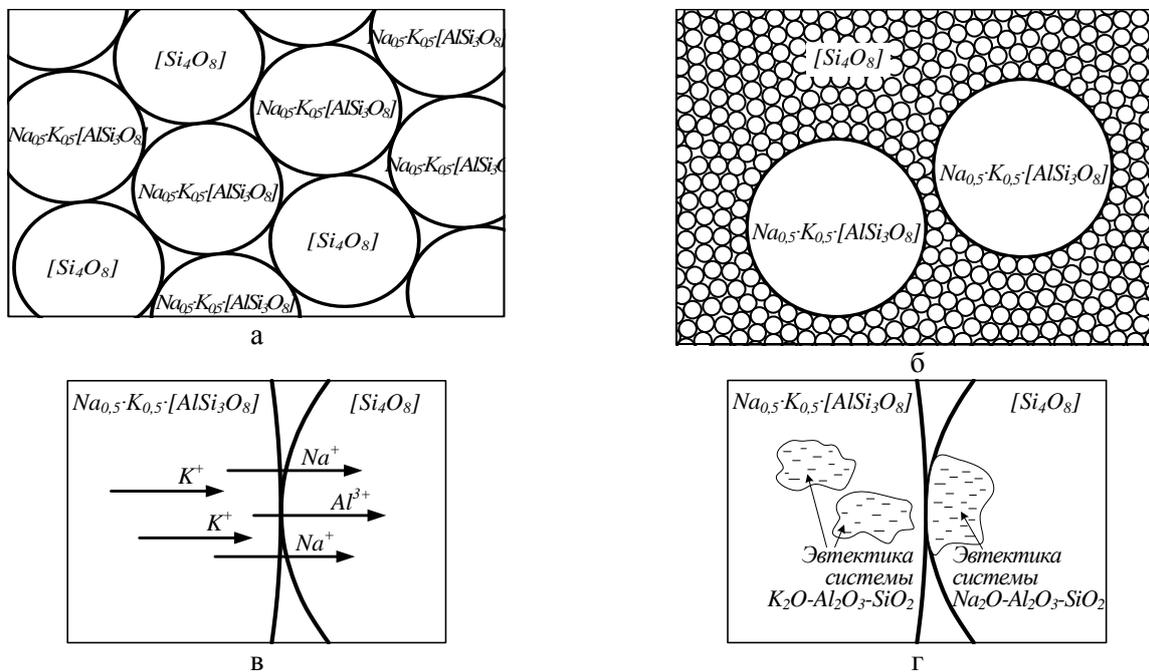
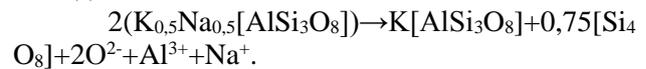
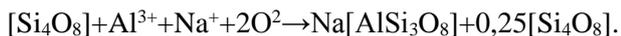


Рис. 3. Модели распределения частиц полевого шпата и кварца в бинарных композициях и схемы процессов в контактных зонах частиц при температурах 900–1200 °С: а) модельное распределение частиц кварца и полевого шпата при размере частиц обоих компонентов композиции 30 мкм, композиция с кварцевым песком; б) модельное распределение частиц кварца и полевого шпата при размере частиц кварца 3 мкм, а частиц полевого шпата 30 мкм, композиция с маршаллитом; в) направления диффузионных потоков катионов (Al^{3+} , Na^+ , K^+) в контактной зоне полевой шпат-кварц при температурах до 990 °С; г) образование в локальных участках частиц полевого шпата расплава бинарной эвтектики $K[AlSi_3O_8] - SiO_2$ и граничной зоне кварца бинарной эвтектики $Na[AlSi_3O_8] - SiO_2$ при температурах выше 1000 °С

Fig. 3. Models of the distribution of feldspar and quartz particles in binary compositions and schemes of the processes in the contact zones of particles at temperatures of 900–1200 °С: a) model distribution of quartz and feldspar particles with a particle size of both components of the composition of 30 μm, composition with quartz sand; b) model distribution of quartz and feldspar particles with a particle size of quartz of 3 μm, and feldspar particles of 30 μm, composition with marshallite; c) directions of diffusion flows of cations (Al^{3+} , Na^+ , K^+) in the feldspar-quartz contact zone at temperatures up to 990 °С; d) formation of a melt of the binary eutectic $K[AlSi_3O_8] - SiO_2$ in local areas of feldspar particles and of the binary eutectic $Na[AlSi_3O_8] - SiO_2$ in the boundary zone of quartz at temperatures above 1000 °С

При температуре 1060 °С в областях контакта частиц кварца с полевым шпатом происходит образование расплава бинарной эвтектики

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - SiO_2$. Формирование структурных групп натриевого полевого шпата за счет замещения катиона кремния – Si^{4+} на Al^{3+} в структурной группе $[Si_4O_8]$ происходит по схеме:



С увеличением температуры обжига выше 1060 °С происходит увеличение количества расплава бинарных эвтектик, необходимого для спекания композиций.

Изложенные результаты показывают, что при обжиге фарфоровых масс до 1250 °С параллельно протекают два процесса: синтез муллита путем последовательных фазовых трансформаций метакаолинита и процесс образования расплава бинарных эвтектик с последующим увеличением его количества за счет растворения кварца при взаимодействии полевого шпата с маршаллитом или кварцевым песком.

Анализ зависимостей водопоглощения от температуры обжига образцов фарфоровых масс (рис. 1б) показывает, что процессы спекания образцов с маршаллитом (М.2, М.4) протекают активней и завершаются при более низких температурах (табл. 6), чем их аналоги с кварцевым песком (М.1, М.3).

Эффект увеличения активности кварца при уменьшении размера частиц менее 10 мкм подтверждается результатами РФА. Анализ изменений интенсивности дифракционного рефлекса кварца ($d = 0,4269$ нм) на рентгенограммах образцов фарфоровых масс, обожженных при различных температурах (рис. 4), позволяет выделить особенности при замене кварца на маршаллит и добавлении волластонита (2 % мас.). Замена кварцевого песка на маршаллит приводит к интенсификации процесса взаимодействия кварца с полевым шпатом при образовании эвтектических расплавов при температурах 990 °С и 1060 °С и процессов растворения кварца в расплаве при более высоких температурах (рис. 4б, М.1, М.2). Уменьшение интенсивности кварцевого рефлекса на рентгенограммах образцов после обжига при 1100 °С - 1,6 раза, при 1200 °С и 1300 °С в 3,7 раза. Добавка волластонита без замены кварцевого песка (рис. 4б, М.1, М.3) сказывается только на улучшении растворимости кварца при 1300 °С, что подтверждается уменьшением интенсивности рефлекса в 1,3 раза. После обжига при температурах 1100 °С и 1200 °С растворимость кварца несколько меньше. При одновременной замене кварца на маршаллит с добавкой волластонита в шихте М.4 наибольшую активность по сравнению с другими шихтами (М.1, М.2, М.3) кварц проявляет при 1100 °С. Наибольшее уменьшение рефлекса кварца - в 2,0 раза наблюдается по сравнению с массой М.1. При температурах обжига 1200 °С и 1300 °С уменьшение рентгеновских рефлексов кварца наблюдается только по сравнению с массами М.1 и М.3.

Таким образом, увеличение дисперсности кварцевого компонента заменой кварцевого песка на маршаллит обеспечивает увеличение количества расплава при температурах 1100-1300 °С, а добавка волластонита (CaSiO_3) качественно меняет оксидный состав расплава по CaO . Эти изменения существенно сказываются на спекании, формировании структуры фарфора и на его свойствах (табл. 6).

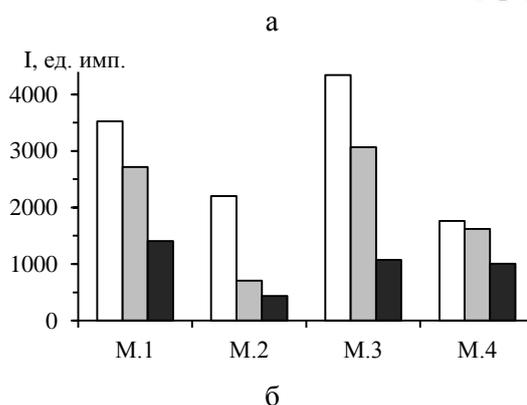
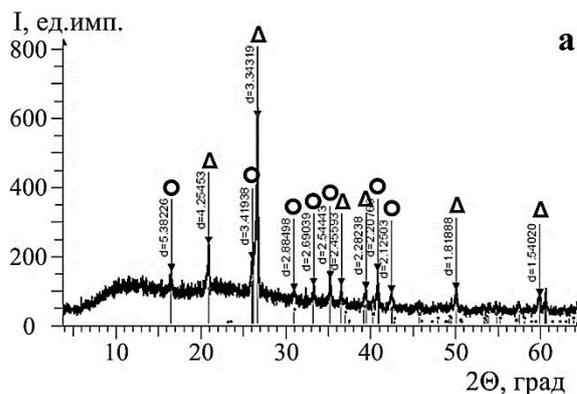


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов фарфора: а) рентгенограмма керамики, обожженной при 1340 ± 10 °С из массы без добавок (М.1): \bullet – муллит; Δ – кварц; б) интенсивность (I, ед. имп.) рефлекса кварца ($d = 0,4269$ нм) на рентгенограммах образцов фарфора обожженных при температурах: \square – 1100 °С, \blacksquare – 1200 °С, \blacksquare – 1300 °С

Fig. 4. The results of the XRD analysis of the investigated porcelain mixtures: а) XRD pattern of ceramics fired at 1340 ± 10 °C from the sample without additives (M.1): \bullet – mullite; Δ – quartz; б) the intensity (I, un. of imp.) of the quartz reflection ($d = 0.4269$ nm) on X-ray patterns of porcelain samples fired at temperatures of: \square – 1100 °C, \blacksquare – 1200 °C, \blacksquare – 1300 °C

Наибольшее снижение температуры спекания до нулевого водопоглощения образцов на 70 °С установлено для шихт с маршаллитом и волластонитом (М.4). Замена кварца на маршаллит снижает температуру спекания фарфора на 50 °С (М.2), а добавка волластонита – на 40 °С (М.3). При замене кварцевого песка на маршаллит в 2 раза увеличивается интервал спекшегося состояния (М.2, М.4).

В монографии под редакцией Масленниковой Г.Н. [2] показано, что при температурах обжига фарфора 1250-1340 °С происходит растворение первичного муллита в расплаве с последующей кристаллизацией его в игольчатой форме. Увеличе-

ние механической прочности, электрической прочности и термической стойкости установлено в следующем порядке образцов фарфора: М.1 → М.2 → М.3 → М.4 (табл. 6), что напрямую связано с количеством и длиной игольчатых кристаллов (рис. 5).

Таблица 6

Характеристики образцов электротехнического фарфора исследованных составов
Table 6. Characteristics of the insulation porcelain samples of the investigated compositions

Характеристики	По ГОСТ 20419-83	Исследуемые массы			
		М.1	М.2	М.3	М.4
Температура обжига, °С	–	1340±10	1290±10	1300±10	1270±10
Водопоглощение, %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Усадка, %	–	15,5	15,7	15,1	16,1
Плотность, г/см ³	2,3	2,39	2,48	2,45	2,53
Прочность при изгибе, МПа	60	63,3	72,8	75,9	81,7
Электрическая прочность при частоте 50 Гц, кВ/мм	25	26,5	28,2	31,8	34,2
Диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	6-7	6,2	6,5	6,7	6,9
Термическая стойкость, °С	160	165	191	173	202
Интервал спекшегося состояния, Δ°С	–	35 ± 5	75 ± 5	35 ± 5	75 ± 5

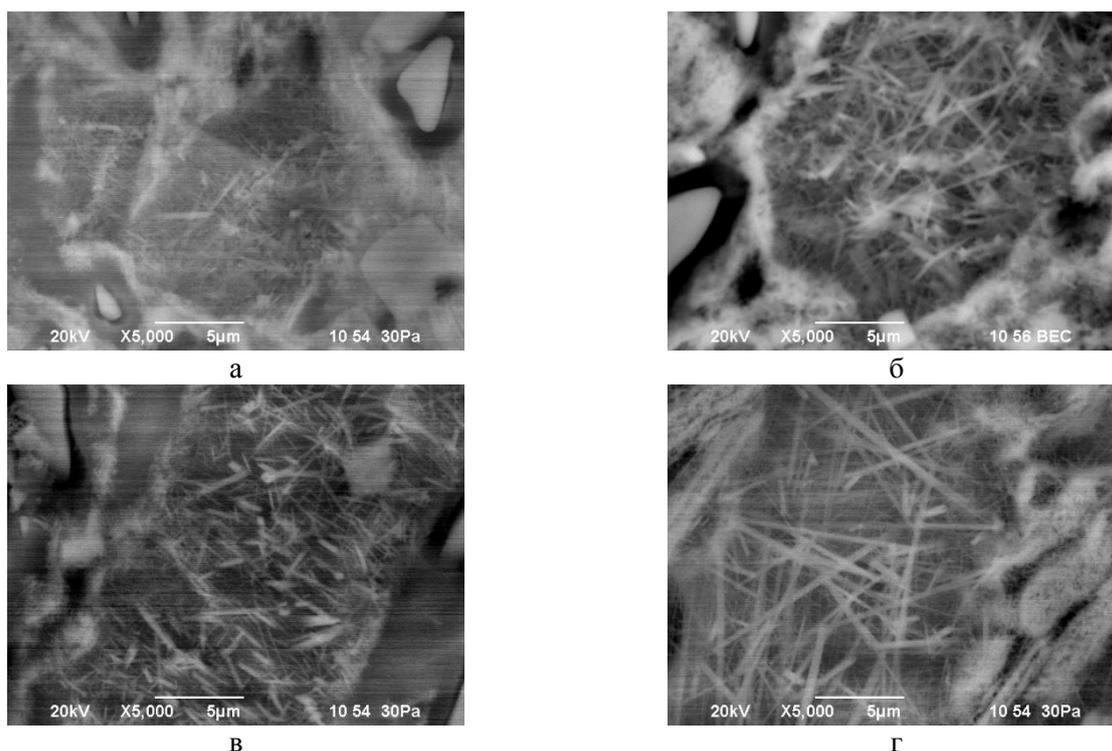


Рис. 5. Микрофотографии образцов фарфора после обжига: а) М.1 – без добавок (1340 °С); б) М.2 – с маршаллитом (1290 °С); в) М.3 – с волластонитом (1300 °С); г) М.4 – с маршаллитом и волластонитом (1270 °С)

Fig. 5. Microphotographs of porcelain samples after firing: а) М.1 – without additives (1340 °С); б) М.2 – with marshallite (1290 °С); в) М.3 – with wollastonite (1300 °С); г) М.4 – with marshallite and wollastonite (1270 °С)

Длина игольчатых кристаллов муллита (1-3 мкм, единичные до 5 мкм) фиксируется в фарфоре с кварцевым песком М.1 (рис. 5а), в фарфоре с маршаллитом (М.2) длина кристаллов 3-7 мкм (рис. 5б). Длина кристаллов в фарфоре с кварцевым

песком и добавкой волластонита (М.3) не превышает 5 мкм (рис. 5в), а прочностные и другие характеристики выше, чем у фарфора М.2 (табл. 6), что связано, по всей вероятности, с изменением со-

става стекловидной фазы. Наибольшая длина кристаллов муллита (от 7-10 до 15 мкм) установлена в образцах фарфора с маршаллитом и добавкой волластонита (М.4). Эти образцы отличаются лучшими техническими характеристиками.

ВЫВОДЫ

Образование первичного расплава при обжиге электротехнического фарфора происходит при взаимодействии полевого шпата с кварцем за счет плавления бинарных эвтектик частных систем « $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - SiO_2$ » и « $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - SiO_2$ » при 990 °С и 1062 °С, соответственно расчетные количества равновесного расплава при 990 °С 17,47 % мас., а при 1062 °С – 33,6 % мас.

Замена кварцевого песка на маршаллит в шихте приводит к интенсификации процесса взаимодействия кварца с полевым шпатом при образовании эвтектических расплавов при температурах

990 °С и 1060 °С и процесса растворения его в расплаве при более высоких температурах, что обеспечивает снижение температуры спекания фарфора.

Добавка волластонита – $CaSiO_3$ (2 % мас.) интенсифицирует процесс растворения первичного муллита и кристаллизацию игольчатого муллита. Наибольший эффект достигается в фарфоре при совместном введении волластонита и маршаллита в шихту. Длина игл муллита увеличивается от 2-3 мкм (фарфор традиционного состава) до 7-10 мкм и больше, при этом иглы муллита образуют агрегаты, что обеспечивает увеличение прочности фарфора при изгибе на 36% до 80 МПа и улучшение других характеристик.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Августиник А.И.** Керамика. Л.: Стройиздат. 1975. 592 с.
2. **Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Костюков Н.С., Пирогов К.С.** Технология электрокерамики. М.: «Энергия». 1974. 224 с.
3. **Meng Y., Gong G., Wu Zh., Yin Zh., Xie Yu., Liu Sh.** Fabrication and microstructure investigation of ultra-high-strength porcelain insulator. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. N 12. P. 3043-3049. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.015.
4. **Belhouchet Kh., Bayadi A., Belhouchet H., Romero M.** Improvement of mechanical and dielectric properties of porcelain insulators using economic raw materials. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 2019. V. 58. N 1. P. 28-37. DOI: 10.1016/j.bsecv.2018.05.004.
5. **Maslennikova G.N., Stoikova T.V.** Household Porcelain with Mineralizing Additives. *Glass Ceram.* 2001. V. 58. P. 248-249. DOI: 10.1023/A:1012870219895.
6. **Ryshchenko M.I., Fedorenko E.Yu., Chirkina M.A., Karyakina É.L., Zozulya S.A.** Microstructure and properties of lower-temperature porcelain. *Glass Ceram.* 2009. V. 66. P. 393-396. DOI: 10.1007/s10717-010-9209-4.
7. **Mehta N.S., Sahu P.K., Tripathi P., Pyare R., Majhi M.R.** Influence of alumina and silica addition on the physico-mechanical and dielectric behavior of ceramic porcelain insulator at high sintering temperature. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 2018. V. 57. N 4. P. 151-159. DOI: 10.1016/j.bsecv.2017.11.002.
8. **Касмамытов Н.К., Календеров А.Ж.** Влияние минеральных добавок на температуру обжига и на свойства электротехнического фарфора (обзор). *Евразийское Научное Объединение.* 2020. Т. 59. № 1-1. С. 40-45.
9. **Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V.** Low-fired porcelain with diopside and marshalite additions. *Glass Ceram.* 2013. V. 69. P. 401-404. DOI: 10.1007/s10717-013-9489-6.

REFERENCES

1. **Augustinik A.I.** Ceramics. L.: Stroyizdat. 1975. 592 p. (in Russian).
2. **Maslennikova G.N., Kharitonov F.Ya., Kostyukov N.S., Pirogov K.S.** Technology of electroceramics. M.: «Energiya». 1974. 224 p. (in Russian).
3. **Meng Y., Gong G., Wu Zh., Yin Zh., Xie Yu., Liu Sh.** Fabrication and microstructure investigation of ultra-high-strength porcelain insulator. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. N 12. P. 3043-3049. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.015.
4. **Belhouchet Kh., Bayadi A., Belhouchet H., Romero M.** Improvement of mechanical and dielectric properties of porcelain insulators using economic raw materials. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 2019. V. 58. N 1. P. 28-37. DOI: 10.1016/j.bsecv.2018.05.004.
5. **Maslennikova G.N., Stoikova T.V.** Household Porcelain with Mineralizing Additives. *Glass Ceram.* 2001. V. 58. P. 248-249. DOI: 10.1023/A:1012870219895.
6. **Ryshchenko M.I., Fedorenko E.Yu., Chirkina M.A., Karyakina É.L., Zozulya S.A.** Microstructure and properties of lower-temperature porcelain. *Glass Ceram.* 2009. V. 66. P. 393-396. DOI: 10.1007/s10717-010-9209-4.
7. **Mehta N.S., Sahu P.K., Tripathi P., Pyare R., Majhi M.R.** Influence of alumina and silica addition on the physico-mechanical and dielectric behavior of ceramic porcelain insulator at high sintering temperature. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 2018. V. 57. N 4. P. 151-159. DOI: 10.1016/j.bsecv.2017.11.002.
8. **Kasmamytov N.K., Kalenderov A.Zh.** The effect of mineral additives on the heating temperature and on the electrical properties of porcelain. *Eurasian Sci. Assoc.* 2020. V. 59. N 1-1. P. 40-45 (in Russian).
9. **Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V.** Low-fired porcelain with diopside and marshalite additions. *Glass Ceram.* 2013. V. 69. P. 401-404. DOI: 10.1007/s10717-013-9489-6.

10. **Boussouf L., Zehani F., Khenioui Y., Boutaoui N.** Effect of Amount and Size of Quartz on Mechanical and Dielectric Properties of Electrical Porcelain. *Transact. Indian Ceramic Soc.* 2018. V. 77. N 3. P. 132-137. DOI: 10.1080/0371750X.2018.1500148.
11. **Kivitz E., Palm B., Heinrich J.G., Blumm J., Kolb G.** Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. N 13. P. 2691-2696. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.029.
12. **Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V.** Low-Fired Electrotechnical Porcelain with Diopside Additives. *Glass Ceram.* 2021. V. 78. P. 18-22. DOI: 10.1007/s10717-021-00341-9.
13. **Turkmen O., Kucuk A., Akpinar S.** Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 4. P. 5505-5512. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.126.
14. **Курбанбаев М.Е., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А., Верещагин В.И.** Электротехнический фарфор на основе минерального сырья республики Казахстан. *Огнеупоры и техн. керамика.* 2015. № 4-5. С. 46-51.
15. **Kurbanbaev M.E., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A., Vereshchagin V.I.** Electrotechnical porcelain using native fine silica-containing raw materials and wollastonites. *Glass Ceram.* 2020. V. 76. N 11-12. P. 468-473. DOI: 10.1007/s10717-020-00224-5.
16. **Курбанбаев М.Е., Верещагин В.И., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А.** Подбор минерального сырья и синтез фарфора электротехнического назначения. *Изв. Нац. акад. наук Респ. Казахстан. Сер. Геологии и техн. наук.* 2019. V. 4. N 436. P. 238-245. DOI: 10.32014/2019.2518-170X.119.
17. **Курбанбаев М.Е., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А.** Каолины месторождения «Союзное» как потенциальное сырье для производства электротехнического фарфора. *Фунд. иссл.* 2015. № 4. С. 88-92.
18. **Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.** Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Л.: Наука. 1972. С. 151-168.
19. **Kotova O.B., Ustyugov V.A., Sun S., Ponaryadov A.V.** Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process. *J. Mining Inst.* 2022. V. 254. P. 129-135. DOI: 10.31897/PMI.2022.43.
20. **De Aza A.H., Turrillas X., Rodriguez M.A., Duran T., Pena P.** Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. N 5. P. 1409-1421. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.034.
21. **Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Пимков Ю.В.** Муллитобразующее связующее и его физико-химический анализ. *Огнеупоры и техн. керамика.* 2015. № 11-12. С. 11-16.
22. **Косенко Н.Ф., Пимков Ю.В., Филатова Н.В.** Синтез и физико-химическое исследование муллитобразующей суспензии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 32-34.
23. **Romero A.R., Elsayed H., Bernardo E.** Highly porous mullite ceramics from engineered alkali activated suspensions. *J. of the Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 1036-1041. DOI: 10.1111/JACE.15327.
10. **Boussouf L., Zehani F., Khenioui Y., Boutaoui N.** Effect of Amount and Size of Quartz on Mechanical and Dielectric Properties of Electrical Porcelain. *Transact. Indian Ceramic Soc.* 2018. V. 77. N 3. P. 132-137. DOI: 10.1080/0371750X.2018.1500148.
11. **Kivitz E., Palm B., Heinrich J.G., Blumm J., Kolb G.** Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. N 13. P. 2691-2696. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.029.
12. **Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V.** Low-Fired Electrotechnical Porcelain with Diopside Additives. *Glass Ceram.* 2021. V. 78. P. 18-22. DOI: 10.1007/s10717-021-00341-9.
13. **Turkmen O., Kucuk A., Akpinar S.** Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 4. P. 5505-5512. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.126.
14. **Kurbanbaev M.E., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A., Vereshchagin V.I.** Electrical porcelain based on mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan. *Ogneupory Tekh. Keramika.* 2015. N 4-5. P. 46-51 (in Russian).
15. **Kurbanbaev M.E., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A., Vereshchagin V.I.** Electrotechnical porcelain using native fine silica-containing raw materials and wollastonites. *Glass Ceram.* 2020. V. 76. N 11-12. P. 468-473. DOI: 10.1007/s10717-020-00224-5.
16. **Kurbanbaev M.E., Vereshchagin V.I., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A.** Selection of mineral raw materials and synthesis of porcelain for electrical purposes. *Proc. of the NAS of the Republic of Kazakhstan. Ser. Geology and technical sciences.* 2019. V. 4. N 436. P. 238-245 (in Russian). DOI: 10.32014/2019.2518-170X.119.
17. **Kurbanbaev M.E., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A.** Kaolins from the «Soyuznoye» deposit as a potential raw material for the production of electrical porcelain. *Fund. Issl.* 2015. N 4. P. 88-92 (in Russian).
18. **Toropov N.A., Barzakovsky V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N., Boikova A.I.** Silicate systems equilibrium diagrams. Manual. Iss. 3. Triple silicate systems. L.: Nauka. 1972. P. 151-168 (in Russian).
19. **Kotova O.B., Ustyugov V.A., Sun S., Ponaryadov A.V.** Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process. *J. Mining Inst.* 2022. V. 254. P. 129-135. DOI: 10.31897/PMI.2022.43.
20. **De Aza A.H., Turrillas X., Rodriguez M.A., Duran T., Pena P.** Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. N 5. P. 1409-1421. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.034.
21. **Kosenko N.F., Filatova N.V., Pimkov Yu.V.** Mullite-forming binder and its physical and chemical analysis. *Ogneupory Tekh. Keramika.* 2015. N 11-12. P. 11-16 (in Russian).
22. **Kosenko N.F., Pimkov Yu.V., Filatova N.V.** Synthesis and physico-chemical investigation of mullite-forming suspension. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2015. V. 58. N 12. P. 32-34 (in Russian).
23. **Romero A.R., Elsayed H., Bernardo E.** Highly porous mullite ceramics from engineered alkali activated suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 1036-1041. DOI: 10.1111/JACE.15327.

24. **Lee W.E., Souza G.P., McConville C.J., Tarvornpanich T., Iqbal Y.** Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. N 2. P. 465-471. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009.
25. **Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Пимков Ю.В.** Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 1. С. 36-38. DOI: 10.6060/tcct.20165901.5298.
26. **Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Денисова О.П., Садкова К.С.** Физико-химическое изучение каолина месторождения Журавлиный Лог. Часть 1. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
27. **Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Денисова О.П., Сидоренко И.Н.** Физико-химическое изучение каолина месторождения Журавлиный Лог (Россия). Часть 2. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 46-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6886.
28. **Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Баданов М.А.** Физико-химическое изучение поведения муллитового прекурсора, синтезированного соосаждением. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 97-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6478.
24. **Lee W.E., Souza G.P., McConville C.J., Tarvornpanich T., Iqbal Y.** Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. N 2. P. 465-471. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009.
25. **Kosenko N.F., Filatova N.V., Pimkov Yu.V.** Kinetics of solid-phase synthesis of mullite from activated precursors *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 1. P. 36-38 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165901.5298.
26. **Filatova N.V., Kosenko N.F., Denisova O.P., Sadkova K.S.** The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 1. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 85-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
27. **Kosenko N.F., Filatova N.V., Denisova O.P., Sidorenko I.N.** The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 2. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 46-51 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6886.
28. **Filatova N.V., Kosenko N.F., Badanov M.A.** Physicochemical study of the behavior of a mullite precursor synthesized with co-precipitation // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 97-102 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6478.

Поступила в редакцию 22.08.2023

Принята к опубликованию 09.01.2024

Received 22.08.2023

Accepted 09.01.2024