

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. А. БЕЗБОРДОВ

**ИНТЕРВАЛ СПЕКАНИЯ ГЛИН КАК ФУНКЦИЯ ОТНОШЕНИЯ
В НИХ $Al_2O_3 : SiO_2$**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 III 1946)

Процесс спекания, как известно, играет большую роль в силикатной технологии. Он позволяет сообщить керамическому материалу (глине, массе) некоторые свойства, ценные в условиях эксплуатации: механическую прочность, химическую устойчивость, ограниченную пористость и др. Он протекает внутри более или менее широкого, но вполне определенного, интервала температур, зависящего от состава керамического материала и называемого в литературе то «интервалом спекания» (1,2), то «интервалом плавкости» (3,4). Чем больше этот интервал, тем более ценен керамический материал с точки зрения технологии производства. Поэтому вполне понятны попытки установить зависимость между этим интервалом и химическим составом керамического материала.

За начало спекания в технике обычно принимают ту температуру, при которой водопоглощение черепка достигает 2% (5,6). По ОСТ 5539 в качестве критерия спекаемости принимается водопоглощение, равное 5%. Температурой спекания, наконец, считают также ту температуру, при которой образец дает максимальную усадку (4). Оба эти явления: понижение пористости и наибольшее уплотнение (максимальная усадка) суть явления вторичные, происходящие вследствие появления участков жидкой фазы. С точки зрения техники эксперимента легче и предпочтительнее определять пористость или же усадку, чем появление первых признаков жидкой фазы. Однако с физико-химической точки зрения следовало бы под температурой спекания понимать ту температуру, которая соответствует самой низкой из всех эвтектик в данной смеси компонентов, образующих керамический материал.

Верхним пределом интервала спекания или интервала плавкости могут быть избраны либо та температура, которая характеризует огнеупорность данного материала, либо температура его плавления, т. е. соответствующая ликвидусу. Этот выбор неизбежен потому, что — как мы показали ранее (7-9) — огнеупорность и плавление керамического материала — разные понятия, а температуры их в общем случае не совпадают. В литературе принято верхним пределом вышеуказанного интервала считать ту температуру, которая определяет огнеупорность. Тогда под «интервалом спекания» Δt керамического материала мы могли бы подразумевать разность температур между «огнеупорностью» t_p его и «температурой спекания» t_s . Для «интервала плавкости», в свою очередь, мы могли бы сохранить представление о разности температур между ликвидусом t_l — температурой полного плавления — и температурой спекания t_s данного керамического материала.

Установив понятия об интервалах спекания и плавкости, рассмотрим вопрос о зависимости их от химического состава сначала на простом примере двухкомпонентной системы $Al_2O_3-SiO_2$. Следует напомнить, что некоторое время тому назад А. И. Августиник предложил правило, определяющее эту зависимость для глин. Он писал, что «по мере увеличения значения $Al_2O_3:SiO_2$ интервал спекания — плавления возрастает. Важно отметить, что генезис глин оказывает влияние на величину интервала плавкости, сдвигая кривые зависимости между интервалом и отношением $Al_2O_3:SiO_2$ почти параллельно одна другой»⁽³⁾. Несомненно, что это правило можно распространить и на смесь $Al_2O_3 + SiO_2$ как на химическую основу глин, если оно справедливо для общего случая глин.

Мы показали ранее^(7,8), что температура ликвидуса для системы $Al_2O_3-SiO_2$, по Боуэну и Грейгу, вполне удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением:

$$t_m = 200^\circ \lg A + 1460^\circ, \quad (1)$$

где A — процентное содержание Al_2O_3 в смеси. Температура спекания t_s в данной системе, согласно данному нами выше определению, лежит на эвтектической горизонтали, имеющей $1545^\circ C$. Тогда интервал плавкости ΔT , согласно вышеизложенному, можно выразить уравнением:

$$\Delta T = [200^\circ \lg A + 1460^\circ] - 1545^\circ,$$

или

$$\Delta T = 200^\circ \lg A - 85^\circ. \quad (2)$$

Подставив вместо A его значение и сделав преобразования, получим:

$$\Delta T = 200^\circ \lg \frac{100\alpha}{1+\alpha} - 85^\circ,$$

или

$$\Delta T = 200^\circ \lg \frac{\alpha}{1+\alpha} + 315^\circ, \quad (3)$$

где $\alpha = Al_2O_3:SiO_2$.

Уравнение (3) показывает, что зависимость между ΔT и α не линейная, а выражается трансцендентной кривой.

Огнеупорность t_r смесей $Al_2O_3 + SiO_2$, определяемую эмпирически при помощи пироскопов, мы выразили ранее^(7,8) уравнением прямой линии:

$$t_r = 4^\circ,2 A + 1581^\circ. \quad (4)$$

Температура спекания и в данном случае выражается той же эвтектикой горизонтально при $1545^\circ C$. Тогда интервал спекания Δt , согласно данному выше определению, можно записать

$$\Delta t = [4^\circ,2 A + 1581^\circ] - 1545^\circ,$$

откуда

$$\Delta t = 4^\circ,2 A + 36^\circ, \quad (5)$$

или

$$\Delta t = 456^\circ - \frac{420^\circ}{1+\alpha}. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что зависимость между Δt и α не линейная, она выражается гиперболической кривой.

Таким образом, между интервалом спекания и интервалом плавкости в системе $Al_2O_3-SiO_2$ (по Боуэну и Грейгу), с одной стороны, и отношением $Al_2O_3:SiO_2$, с другой стороны, существует функциональная зависимость, которая не может быть представлена линейно.

При переходе двухкомпонентной системы $Al_2O_3 - SiO_2$ к глинам, как многокомпонентным гетерогенным системам, зависимость между интервалом спекания и химическим составом (и, в частности, — отношением $Al_2O_3:SiO_2$) весьма усложняется.

На основании изучения свойств 230 огнеупорных глин, мы предложили ранее (9) эмпирическую формулу, выражающую зависимость огнеупорности глин от ее состава:

$$t_r = 5,05 A + 1534^\circ - [8,03 F + 2,0 MO] \frac{30}{A}, \quad (7)$$

где F обозначает процентное содержание железа, а MO — сумму окислов: CaO , MgO , Na_2O , K_2O и TiO_2 .

Если температуру спекания глины обозначим, попрежнему, через t_s , то интервал спекания глины Δt_c можно выразить уравнением

$$\Delta t_c = t_r - t_s,$$

т. е.

$$\Delta t_c = 5,05 A + 1534^\circ - [8,03 F + 2,0 MO] \frac{30}{A} - t_s. \quad (8)$$

Температура спекания глины лежит всегда ниже температуры спекания чистой смеси $Al_2O_3 + SiO_2$ и отличается от нее на некоторую величину C° ($C > 0$). Тогда можно написать, что

$$t_s = 1545^\circ - C^\circ.$$

На основании уравнения (8) получим:

$$\Delta t_c = 5,05 A - \frac{249^\circ F + 60^\circ MO}{A} + C^\circ - 11^\circ, \quad (9)$$

или в принятых обозначениях:

$$\Delta t_c = \frac{550^\circ \alpha}{1 + \alpha} - [2,49 F + 0,60 MO] \frac{1 + \alpha}{\alpha} - 11^\circ + C^\circ. \quad (10)$$

Параметр C° представляет собой функцию от содержания в глинах «примесей» (Fe_2O_3 ; FeO ; R_2O ; CaO ; MgO) и оказывает существенное влияние на Δt_c . Не раскрывая сейчас его значение, мы можем, однако, на основании уравнения (10) сказать, что и в данном случае между Δt_c и α зависимость не линейна: по крайней мере, если даже C° , F и MO неизменны, то Δt_c выражается кривой второго порядка относительно α . В общем же случае эта зависимость, очевидно, еще более сложная.

Туркменский филиал
Академии Наук СССР, Ашхабад

Получено
4 III 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Безбородов, Шамотные огнеупоры из туркменских глин, Ашхабад, 1945, стр. 11. ² В. И. Перевалов, Технология огнеупоров, 1944, стр. 85.
³ А. И. Августиник, Общий курс технологии огнеупорных материалов, 1935, стр. 61. ⁴ Неметаллические ископаемые СССР, изд. АН СССР, 1941, стр. 92.
⁵ П. П. Будников, Керамическая технология, 1. 1937, стр. 82. ⁶ П. А. Зенятченский, Глины СССР, 1935, стр. 261. ⁷ М. А. Безбородов, ДАН, L (1945).
⁸ М. А. Безбородов, Изв. Туркмен. ФАН, № 3—4 (1945). ⁹ М. А. Безбородов, Стекольная керамическая промышленность, № 6, 13 (1945).