

УДК 666.762

С.В. Фатеев, студент;  
И.А. Левицкий, доцент

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА  
АЛМОТИТАНОСИЛИКАТНОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ  
КЕРАМИКИ

They investigated an influence of additions of  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$  on physical - chemical characteristics, structures and phase chemical-compositions of aluminium-titanic-silicate ceramics. A positive influence of  $BaO$  on the thermo-mechanical characteristics of the material and a reduction of the sintering's temperatures of the latter were established.

Огнеупоры на основе алмотитаносиликатной системы, обладающие высокими термомеханическими свойствами и низкой пористостью, являются наиболее приемлемыми при работе в условиях жестких термоударов при значительных механических нагрузках. В связи с этим они используются как детали индукционных печей, а также элементы футеровки пода печей для термообработки шариков подшипников и других изделий.

Оптимальной температурой их синтеза является  $1420^{\circ}C$ , при которой формируются требуемые кристаллические фазы в максимальных количествах, обеспечивающие высокие физико-механические свойства [1,2]'.

Целью исследований явилось изучение влияния оксидных добавок  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$  на свойства алмотитаносиликатной керамики с обеспечением снижения температуры спекания при сохранении высоких термомеханических характеристик.

Для исследования была принята исходная масса. Изучаемые добавки вводились в количестве 1-7 % (здесь и далее массовое содержание) сверх 100 %. Сырьевыми материалами служили огнеупорная глина Веселовского месторождения марки ВГО-2, глинозем технический марки ГК, а также оксиды кальция, магния, цинка и углекислый барий. Подготовка материалов велась измельчением до остатка на сетке № 0063 К не более 3 %, изготовление образцов - методом полусухого прессования при влажности порошков 6-10 %.

Для выбора оптимальных режимов прессования исследова-



лось влияние давления в интервале 10-25 МПа на качество образцов. Установлено, что увеличение давления прессования приводит к уменьшению водопоглощения исследуемого материала, а также снижению общей усадки при обжиге. Максимальные показатели физико-химических свойств обеспечиваются при давлении прессования 20 МПа и влажности порошка 8 %.

Это объясняется тем, что в образцах, полученных при высоком давлении прессования, повышается контактная поверхность равноименного состава керамической массы, вследствие чего затем более активно протекают процессы спекания, что приводит к более раннему выделению кристаллической фазы и увеличению ее количества.

Влияние оксидных добавок в работе изучалось при температуре  $1350 \pm 20^\circ\text{C}$ , т.е. при сниженном значении против оптимальной для алмотитаносиликатной керамики на  $70-100^\circ\text{C}$ . Исследования исходной и синтезированных масс методом ДТА показывают, что процессы, протекающие в исходной и исследуемых массах, весьма схожи. Так, при  $80-110^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением гигроскопической влаги и увеличением пористости. Экзотермические эффекты в интервале  $540-560^\circ\text{C}$  обусловлены разложением глинистых минералов и выделением химически связанной воды, что приводит к дальнейшему увеличению пористости, которая продолжает расти до  $800-900^\circ\text{C}$ , когда полностью завершаются процессы дегидратации и происходит разложение карбоната бария для масс, содержащих эту добавку, а также примесных карбонатов и сульфатов, содержащихся в глине. При повышении температуры нагрева до  $975-990^\circ\text{C}$  наблюдается экзотермический эффект, сопровождающийся выделением тепла, обусловленный переходом  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Экзотермические эффекты в интервале  $1280-1300^\circ\text{C}$  указывают на образование кристаллических фаз, количество которых значительно. Исследования водопоглощения, усадки, кажущейся плотности, ТКЛР, механической прочности показали неодинаковое их влияние на изучаемые свойства. Зависимости физико-химических свойств алмотитаносиликатной керамики от количества вводимых добавок приведены на рис. 1.



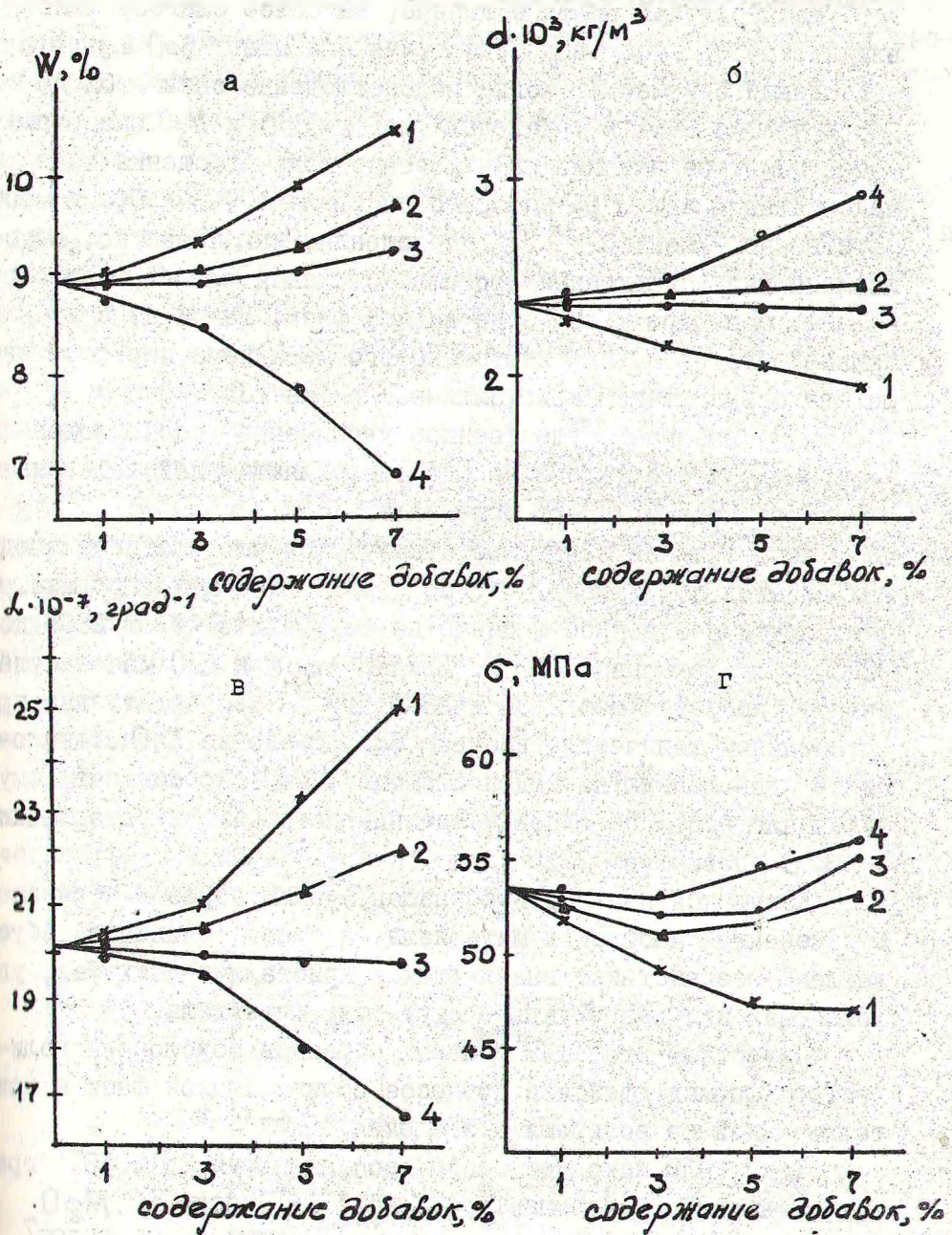


рис. 1. Зависимость свойств аллюмотитаносиликатной керамики от вводимых добавок

1 - ZnO ; 2 - MgO ; 3 - CaO ; 4 - BaO ;

а - водопоглощение; б - плотность; в - ТКЛР;

г - предел прочности при сжатии.



Как показали опытные данные, наиболее благоприятное влияние на снижение водопоглощения оказывает  $\text{BaO}$  при его содержании 5-7 мас.%, когда водопоглощение снижается до 6,8 % против 8,91 % у исходной массы.  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  оказывают менее заметное влияние на изменение водопоглощения образцов, максимальное значение которого составляет 9,7 и 9,4 % соответственно. Уменьшение водопоглощения, как известно, обусловлено интенсификацией процесса спекания как за счет образования большего количества жидкой фазы, так и за счет дальнейшего развития твердофазового механизма переноса вещества с выделением кристаллических фаз IЗI.

$\text{ZnO}$  вызывает существенное увеличение водопоглощения до 10,6 %, что обусловлено его разрыхляющим действием на структуру керамического материала.

Исследование зависимости кажущейся плотности от вводимых добавок показывает, что по сравнению с исходной массой наиболее существенное влияние на ее увеличение от 2380 до 3020  $\text{кг/м}^3$  оказывает  $\text{BaO}$ . Влияние  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  менее существенно, составляющее 2550 и 2360  $\text{кг/м}^3$  соответственно при оптимальном количестве добавок 5 %. Введение  $\text{ZnO}$ , аналогично его влиянию на водопоглощение, заметно снижает кажущуюся плотность образцов, значение которой при содержании 7 %  $\text{ZnO}$  составляет 2010  $\text{кг/м}^3$ .

Кажущаяся плотность образцов, таким образом, связана с изменением плотности материала, а также, очевидно, обусловлена воздействием выделяющихся кристаллических фаз, уплотняющих или разрыхляющих структуру материала.

Известно, что ТКЛР опытных образцов обусловлен количеством формирующейся в процессе обжига жидкой фазы и кристаллизацией ее во время охлаждения.

Так, ТКЛР исходной массы, составляющий  $20,2 \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup>, с введением  $\text{ZnO}$  повышается до  $25,4 \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup>.  $\text{MgO}$  повышает значения ТКЛР в меньшей степени - до  $22,1 \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup> при его содержании 7 %, а  $\text{CaO}$  - незначительно снижает. Введение  $\text{BaO}$  наиболее благоприятно влияет на значения ТКЛР, уменьшая его до  $16,7 \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup>.

Предел прочности при сжатии образцов с добавками  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  возрастает незначительно и составляет соответст-



венно 56,2; 55 и 53,5 МПа против 53,1 МПа у исходной массы. Некоторое снижение механической прочности отличают у  $ZnO$  при добавке его в количестве 5-7% и составляет 47,5 МПа, что обусловлено, очевидно, структурой материала, в частности увеличением размеров кристаллов. Структура и фазовый состав образцов были исследованы с привлечением метода рентгенофазового анализа. Установлено, что в исходном материале основными кристаллическими фазами являются рутил  $TiO_2$ ; муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ; тиалит  $Al_2TiO_5$ , а также некоторое количество алкомтитаната  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ . С введением  $ZnO$  в количестве 3% и более образуется ганит  $ZnO \cdot Al_2O_3$ , количество которого возрастает с увеличением добавки  $ZnO$ . Одновременно уменьшается интенсивность максимумов тиалита и алкомтитаната - фаз с низким ТКЛР. По мере ввода добавок  $MgO$  более 3% РФА обнаруживает образование и рост количества шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  и кордиерита  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , а также увеличение количества кристаллической фазы рутила, с заметным снижением количества тиалита и алкомтитаната. Образование фаз с более высоким ТКЛР объясняет увеличение значения этого показателя для масс с добавками  $MgO$ . Добавка  $CaO$  вызывает некоторое снижение количества муллита, увеличение рутила и образование новой кристаллической фазы - волластонита -  $\beta - CaO \cdot SiO_2$ .

$BaO$  наиболее благоприятно влияет на структуру термостойкого керамического материала, вызывая образование кристаллической фазы с низким ТКЛР - цельзиана  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , количественно фазы с высоким ТКЛР (муллит, рутил) при этом снижаются (рис. 2).

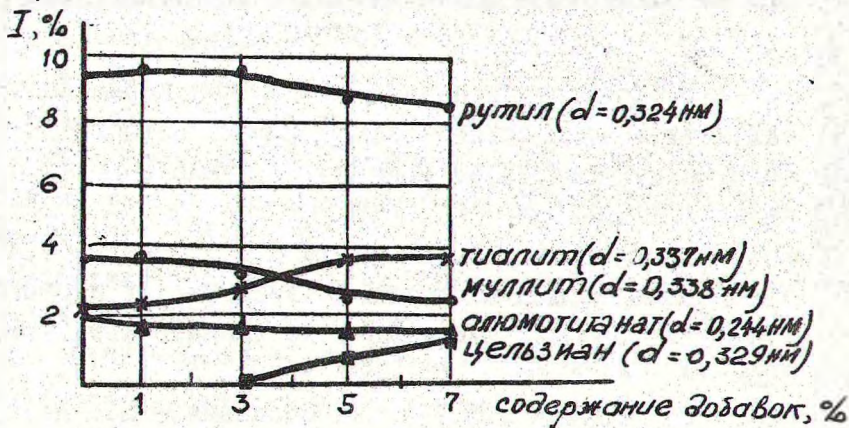


Рис. 2. Фазовый состав образцов с добавкой  $BaO$

Указанные изменения фазового состава подтверждают закономерность изменения физико-химических свойств образцов.

Изучение структуры керамических материалов методом электронной микроскопии также подтверждает изменения в ней. Для образцов с добавками  $ZnO$ , и в меньшей степени  $MgO$ , она характеризуется кристаллами крупных размеров преимущественно в виде зерен сферического строения диаметром 3-4 мкм и брусков, таблиц с размерами 3-5 мкм, что препятствует плотной упаковке структурных составляющих. При введении  $CaO$  и  $BaO$  наблюдается преимущественно призматическая, игольчатая и таблитчатая форма кристаллов длиной от 15 до 60 мкм, ориентированных в различных направлениях между сферическими м. лкими зернами размером 0,01-0,3 мкм, армирующих основную мелкокристаллическую массу материала зернистой структуры.

Выполненные исследования влияния оксидов щелочноземельных металлов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$  и  $ZnO$  - металла побочной группы показывают их неравнозначное влияние на свойства алкмотитаносиликатной керамики. Установлена взаимосвязь увеличения размеров ионного радиуса оксидов щелочноземельных металлов с повышением значений плотности, механической прочности при сжатии и снижением значения ТКЛР, температуры обжига образцов. Наиболее благоприятное воздействие на обеспечение высоких термомеханических свойств и снижение оптимальной температуры обжига изделий оказывает  $BaO$ , вводимый в количестве 5-7 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конструкционная термостойкая керамика на основе алкмотитаносиликатной системы. /Е.М. Дятлова, Н.М. Бобкова, В.Н. Самуйлова, Т.Н. Юркевич //Стекло и керамика. 1988.- № 8.- С. 18-20.

2. Дятлова Е.М., Бобкова Н.М., Юркевич Т.Н. Влияние процессов термоциклирования на структуру и свойства термостойкой керамики //Стекло и керамика.- 1991.- № II.- С.16-18.

3. Гегузин Я.Е. Физика спекания.- М.: Наука, 1967.