

Е.М.Дятлова, В.А.Якубович, Р.Я.Татур,
Л.П.Голстопятова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Среди огнеупоров алюмосиликатная керамика является самой распространенной, поскольку характеризуется доступностью применяемого сырья, простотой технологического процесса и хорошими эксплуатационными характеристиками. Однако она имеет недостаточно высокие значения огнеупорности, химической и термической прочности, что обусловлено наличием в структуре материала значительного количества стекловидной фазы и кварцсодержащей кристаллической фазы (β -кристобалита) [1].

Большую роль в повышении качества алюмосиликатных огнеупоров могут сыграть различные добавки, оказывающие влияние на формирование фазового состава и структуры материала. Одной из таких добавок является двуокись циркония, а также ее соединения с SiO_2 (ZrSiO_4), которые обладают комплексом таких ценных свойств, как высокая огнеупорность ($> 2000^\circ$), термостойкость ($\sim 1000^\circ$) и химическая устойчивость к различным реагентам [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния двуокиси циркония на процесс спекания, структуру и свойства алюмосиликатной керамики.

Опытные образцы изготавливались пластическим методом формования из Часов-Ярской глины (50%) и шамота из этой глины, обожженного при 1000° (50%). В качестве добавки применялась двуокись циркония в количестве от 5 до 20 мас. %.

Используемый шамот имел непрерывный зерновой состав с максимальным размером зерен $x_{\text{max}} = 1$ мм. Сушку сформованных образцов производили при комнатной температуре в течение 20–24 ч, а затем в сушильном шкафу при $100\text{--}110^\circ$ до постоянного веса. Установлено, что с введением ZrO_2 воздушная усадка образцов уменьшается от 5 до 2%.

Высушенные образцы обжигались в силитовой печи при температурах 1000°C , 1050 , 1100 , 1150 , 1200 , 1250 , 1300°C с выдержкой при данных температурах в течение 1 ч. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 250° в ч.

Для изучения процессов, происходящих при нагревании и обжиге, исходные массы подвергались дифференциально-термическому анализу.

Термограммы исходной глины и образцов, содержащих различные количества ZrO_2 , представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, при нагревании масс наблюдаются три тепловых эффекта. В интервале температуры $105 - 135^\circ$ происходит удаление гигроскопичной влаги и разложение коллоидов, сопровождающееся небольшим эндотермическим эффектом. Удалению конституционно связанной воды термографически регистрируется вторым значительным эндоэффектом с максимумом при температурах $515-655^\circ$. Третий экзотермический эффект при $935-970^\circ$ обусловлен образованием новой кристаллической фазы.

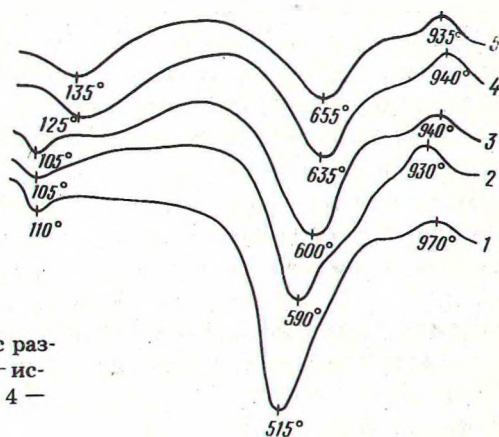


Рис. 1. Термограммы масс с различным содержанием ZrO_2 : 1 — исходная глина; 2 — 5%; 3 — 10%; 4 — 15%; 5 — 20%.

Добавка к глине двуокиси циркония не оказывает заметного влияния на положение первого эндотермического эффекта. С увеличением содержания ZrO_2 от 5 до 20 мас. % наблюдается изменение второго эндоэффекта; он становится более растянутым в температурном интервале, глубина пика при этом уменьшается, что свидетельствует о том, что процесс разложения гидроалюмосиликатов проходит менее интенсивно. Это подтверждается расчетом относительных величин теплоты фазового превращения (ΔH процесса), основанном на том, что площадь, описываемая термографической кривой, пропорциональна тепловому эффекту превращения [3]. Тепловой эффект для исходного образца был принят за 100%. Расчет показал, что ΔH процесса для исходной глины и образца, содержащего 5 %

ZrO_2 , практически одинакова. При дальнейшем увеличении ZrO_2 (до 10-20%) ΔH уменьшается и остается почти постоянной величиной, составляющей 55-60% от ΔH исходной глины.

По методу [4] была рассчитана энергия активации процесса дегидратации (E) при 515-655°. Установлено, что E процесса для исходного образца и образца с 5% ZrO_2 примерно одинакова и составляет 17 ккал/моль. При увеличении содержания в образцах E уменьшается до 10 ккал/моль.

По термографическим кривым видно, что двуокись циркония оказывает также определенное влияние на выделение новой кристаллической фазы, сдвигая этот процесс в сторону меньших температур (от 970° - у исходной глины до 935° - в образцах, содержащих 15 и 20% ZrO_2).

После обжига образцов при различных температурах были изучены следующие свойства: водопоглощение, огневая и полная усадка, химическая устойчивость, коэффициент термического расширения, термостойкость, а также исследованы структура и фазовый состав материалов с помощью анализа и ИК-спектроскопии.

При изучении водопоглощения образцов установлено, что повышение температуры обжига приводит к уменьшению этого параметра как в исходной массе, так и в массах с добавками ZrO_2 . Для данного вида керамики характерен сложный механизм спекания. Интенсификация этого процесса с повышением температуры обусловлена как увеличением количества жидкой фазы, так и ускорением диффузионных процессов в твердой фазе [5].

По полученным данным, двуокись циркония в силу своей тугоплавкости [2] несколько повышает температуру спекания керамики, так как вызывает уменьшение относительного количества жидкой фазы, являющейся наиболее эффективным ускорителем процесса спекания.

Огневая усадка образцов косвенно характеризует процессы, происходящие при их термической обработке. Зависимость величины огневой усадки от температуры обжига и количества добавки ZrO_2 представлена на рис. 2. Для всех образцов характерно увеличение усадки при повышении температуры обжига. С введением в состав образцов двуокиси циркония огневая усадка несколько уменьшается по сравнению с исходной массой, что свидетельствует об уменьшении количества жидкой фазы в спекаемом материале.

Измерение кажущейся плотности образцов показало, что она почти не зависит от количества ZrO_2 и находится на уровне образцов, изготовленных из чистой глины. Можно предположить: процессы спекания в Zr -содержащих массах протекают достаточно интенсивно, вероятно, за счет повышения роли диффузионных процессов в твердой фазе.

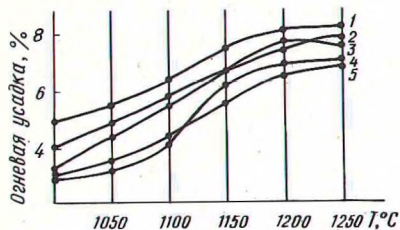


Рис. 2. Огневая усадка образцов в зависимости от температуры обжига и содержания ZrO_2 . Обозначения см. на рис. 1.

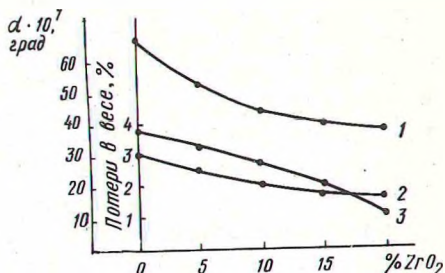


Рис. 3. Зависимость свойств образцов от содержания ZrO_2 : 1 — коэффициент термического расширения ($20-400^\circ$); 2 — потери в щелочи; 3 — потери в кислоте.

Химическая устойчивость образцов определялась порошковым методом, согласно ГОСТ 473-64, по потерям массы (после кипячения в течение 1ч, в $NaOH$ (35%) и HCl (1N)).

Зависимость химической устойчивости образцов от содержания в них ZrO_2 представлена на рис. 3. Установлено, что двуокись циркония благоприятно влияет на кислото- и щелочестойкость стекол, снижая потери массы при кипячении. Это обусловлено рядом факторов. Известно [2], что ZrO_2 относится к веществам, чрезвычайно устойчивым против кислот и щелочей. Кроме того, двуокись циркония способствует выделению в материале химически устойчивых кристаллических фаз (бадделейта и циркона) и уменьшает количество стеклообразной фазы, являющейся наиболее слабым звеном в отношении химической коррозии.

Аналогичное действие оказывает двуокись циркония и на термические свойства исследованных образцов. С увеличением количества ZrO_2 коэффициент термического расширения значительно уменьшается и достигает величины $39 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Наблюдаемые изменения свойств образцов, безусловно, связаны со структурными и фазовыми превращениями в материале, которые происходят под воздействием ZrO_2 . Фазовый

состав кристаллизации образцов с различным содержанием ZrO_2 , обожженных при температуре 1300° , изучен с помощью дифрактометра ДРОН-0,5. Идентификация полученных дифрактограмм показала, что в исходном образце и в образцах с содержанием ZrO_2 5 и 10% основными кристаллическими фазами являются муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), бадделейт (ZrO_2) и β -кristобалит (SiO_2). С увеличением содержания ZrO_2 до 15% и более наблюдается образование силиката циркония ($ZrSiO_4$) и исчезновение β -кristобалита. Таким образом, двуокись циркония, введенная в достаточном количестве, связывает оставшийся после кристаллизации муллита избыточный кремнезем, препятствуя его выделению в виде самостоятельной фазы. Термохимические характеристики $ZrSiO_4$ значительно выше, чем у β -кristобалита, поэтому вполне объяснимо благоприятное действие ZrO_2 на свойства алюмосиликатной керамики.

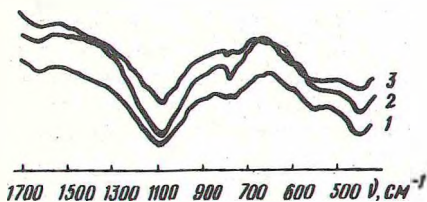


Рис. 4. ИК-спектры образцов с различным содержанием ZrO_2 , обожженных при температуре 1300° : 1 — исходная глина; O_2 : 2 — 5%; 3 — 20%.

Полученные данные подтверждаются исследованиями образцов с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 4 представлены ИК-спектры образцов с различным содержанием ZrO_2 , снятые на спектрометре ИР-20 с использованием призм KBr и $NaCl$. Полученные спектрограммы иллюстрируют наличие характерной для силикатов интенсивной полосы поглощения с максимумом при волновом числе ν , равным 1100см^{-1} , и связанной валентным колебаниями группы $Si-O-Si$. Наблюдаемая дуплетная полоса при 800 и 820см^{-1} по мнению большинства авторов [6, 7], обусловлена деформационными колебаниями группы $Si-O$. Полоса поглощения малой интенсивности при 1640см^{-1} , приписываемая деформационным колебаниям молекул воды, показывает на присутствие небольших количеств этих молекул, адсорбированных катионами. Введение иона Zr^{4+} в структуру алюмосиликатной керамики оказывает воздействие на колебание ее основных связей $Al-O-Si$, обуславливающих полосу поглощения при 500см^{-1} . При этом интенсивность полосы уменьшается, а ее положение смещается в сторону меньших волновых чисел. При увеличении содержа-

ния ZrO_2 от 5 до 20% увеличивается интенсивность поглощения при $\nu = 740\text{см}^{-1}$, характерном для колебаний связей $Zr-O$ (в цирконе $ZrSiO_4$ и бадделеите ZrO_2) [6]. Причем при увеличении окиси циркония в керамике значительно уменьшается интенсивность поглощения света при $\nu = 800 - 820\text{см}^{-1}$, обусловленного деформационными колебаниями связей $Si-O$ [7].

Таким образом, проведенное исследование показало, что двуокись циркония играет определенную роль в формировании структуры и образовании кристаллических фаз при спекании алюмосиликатной керамики. Выделение цирконийсодержащих фаз и уменьшение относительного количества стекловидной фазы вызывает значительное повышение термических свойств керамики.

Л и т е р а т у р а

1. Мамыкин П.С., Стрелов К.К. Технология огнеупоров. М., 1970. 2. Черепанов А.М., Тресвятский С.Т. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., 1964. 3. Берг П.Г. Введение в термографию. М., 1961. 4. Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации. ЖНХ, 12. 3, 1967, с.602. 5. Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров. М., 1969. 6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. 7. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.

УДК 666.64.492.8

И.И.Кисель

ШТУЧНЫЙ КЕРАМЗИТ ИЗ МЕСТНЫХ ГЛИН

При производстве керамических изделий стремятся достичь определенной степени спекания, а при обжиге материалов керамзитовой группы – необходимой пористости. В обжигаемом глинистом материале при получении керамзита протекают сложные физико-химические процессы: дегидратация, выгорание органических примесей, диссоциация, взаимодействие между компонентами глины, реакции окисления и восстановления [1], обуславливающие газовыделение, образование расплава и размягчение материала пиропластического состояния, При быстром