

таллизационные свойства стекол, полученных на основе системы  $ZnO-MgO-SiO_2$ . - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, с. 95. 3. Гришина Н.П. и др. Применение метода экстрагирования для исследования цинксодержащих пироксеновых составов стекол. Методы исследования свойств стекол. Техн. информация, ВНИИЭСМ М., 1970, с.17. 4. Гришина Н.П., Врубель А.А., Одельская И.Н. Комплексное исследование химической устойчивости стекла в системе  $SiO_2-CaO-Al_2O_3-TiO_2-MgO-ZnO-Na_2O$  и продуктов его кристаллизации. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, с.199. 5. Варгин В.В., Иванов В.В.; Мишель В.Э. Кислотостойкость малощелочных цинкалюмосиликатных стекол. - ЖПХ АН СССР, 1973, XL У1, 3, с.641. 6. Явления ликвации в стеклах. Л., 1974. 7. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., 1961. 8. Китайгородский И.И., Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. Исследование возможности применения метода количественного анализа к стеклокристаллическим материалам. - Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1966, №11, 4, с.726. 6. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971. 10. Поваренных А.С. Кристаллическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 11. Торопов Н.А., Хотимченко В.С. Кристаллизация и распад твердых растворов в системе  $MgSiO_3-CaMgSi_2O_6$  Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1966, №11, 5, с. 907.

УДК 666.651

Л.М.Силич, Н.М.Бобкова, Н.А.Борушко, Е.М.Курпан  
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА  
ТИАЛИТА

Данная работа имела целью выявить некоторые общие закономерности, устанавливающие зависимость между кристаллохимическими, энергетическими параметрами добавок и их влиянием на синтез тиалита ( $Al_2TiO_5$ ).

Исследовалось влияние следующих добавок на спекание и свойства тиалита  $Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, ZrO_2$  в количестве 2,5;5;10;15 и 20% от веса шихты. Окислы щелочных и щелочноземельных элементов вводились в виде карбонатов в пересчете на указанные количества окислов.

Спеченный предварительно из химически чистых реактивов титалит ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1$ ) измельчался до величины удельной поверхности  $6000 \text{ см}^2/\text{г}$  и смешивался с перечисленными добавками. Из полученной массы с добавлением в качестве пластификатора 5% парафина отпрессовывались образцы и затем спекались при температуре  $1600^\circ\text{C}$ . В качестве меры степени спекания было принято изменение водопоглощения и прочности на изгиб в зависимости от рода и количества добавок.

Как показали исследования (рис. 1,2), процесс спекания титалита находится в сложной зависимости от вида и количества вводимых окислов. Введение небольших количеств (2,5-5%) окислов одно-, двух- и трехвалентных элементов приводит к

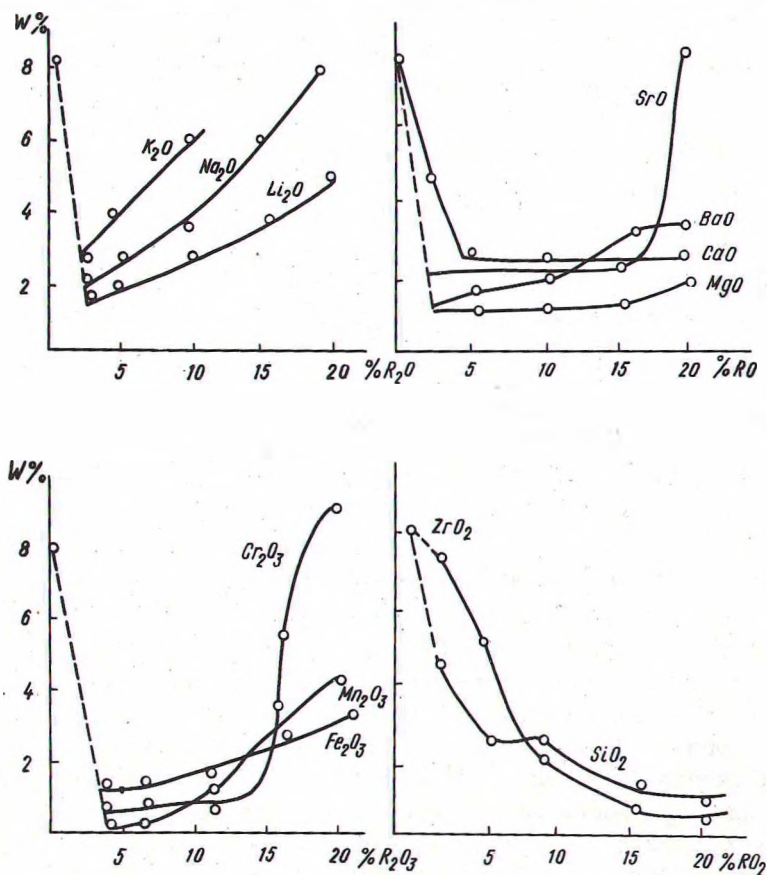


Рис. 1. Влияние окислов на водопоглощение титалита.

улучшению спекания. Об этом свидетельствуют снижение величины водопоглощения и повышение прочности на изгиб образцов, полученных из тиалита с первыми добавками  $R_2O$ ,  $RO$  и  $R_2O_3$ . Водопоглощение и прочность на изгиб у образцов, полученных из чистого тиалита, соответственно 8-10% и  $60 \text{ кгс/см}^2$ .

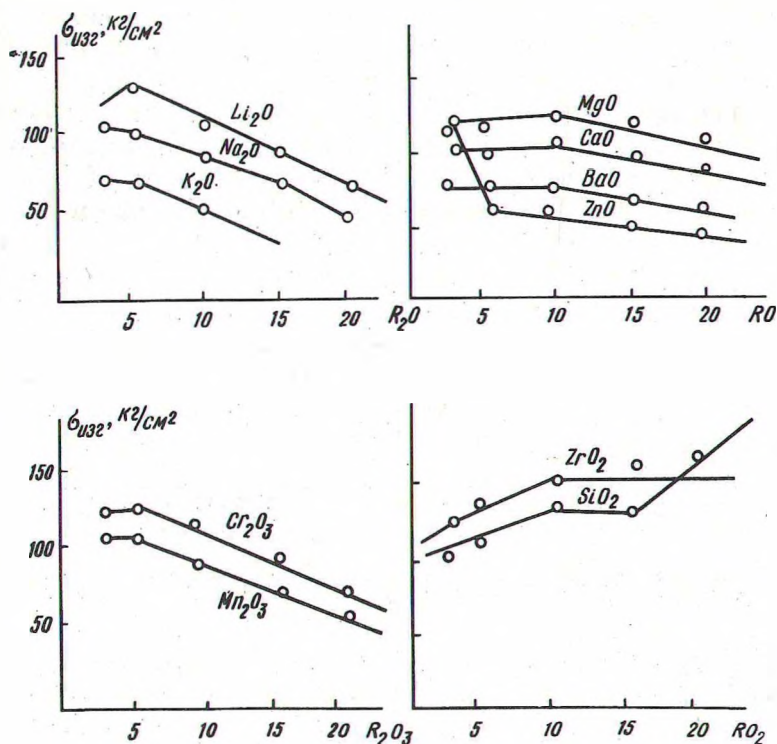


Рис. 2. Зависимость величины прочности на изгиб тиалита от характера и количества модифицирующего окисла.

Повышение количества  $Li_2O$ ;  $Na_2O$ ;  $K_2O$ ;  $Cr_2O_3$ ;  $Mn_2O_3$ ;  $Fe_2O_3$  до 10-20% приводит к существенному изменению механизма спекания, выражающемуся в увеличении водопоглощения и снижении прочности на изгиб. Введение 15-20% окислов щелочных катионов вызывает резкое увеличение водопоглощения, а 20% окислов щелочноземельных катионов - менее значительное. Снижается прочность изделий. Наблюдаются появление пузырей на поверхности изделий, их деформация. Последнее, очевидно, связано с резким увеличением расплава и пережогом изделий.

Различная степень снижения прочностных показателей и плотности образцов связана со свойствами образующихся щелочных и щелочноземельных расплавов. Температура спекания образцов тиалита со щелочными катионами понижается на 70–150°C, а со щелочноземельными – на 50–80°C. Причем степень снижения температуры спекания зависит от электроотрицательности катионов.

Увеличение же водопоглощения, снижение механической прочности образцов тиалита с содержанием 15–20%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  связано с растрескиванием образцов в результате накопления опасных напряжений. Своеобразный характер носит механизм спекания при введении  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ : первые добавки не вызывают существенного изменения водопоглощения по сравнению с образцами из чистого  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . И только с 10%  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  наблюдается снижение водопоглощения и повышение механической прочности (см. рис. 1, 2).

Различное действие добавок на механизм спекания тиалита связано с их влиянием на процесс диффузии. Ускорение спекания может быть достигнуто за счет:

– образования эвтектик с основным веществом либо с примесями;

– химического взаимодействия;

– формирования твердых растворов.

В случае введения  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  рентгенофазовый анализ продуктов спекания не обнаруживает образования химических соединений и изменения межплоскостных расстояний тиалита, т.е. ускорение спекания, очевидно, достигается за счет равномерного распределения комплекса ионов состава легкоплавких эвтектик на поверхности зерен тиалита. Формирование новых химических соединений (титанатов) наблюдается при введении  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{ZrO}_2$ . В случае добавки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при высоких температурах происходит частичное изменение валентности  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{2+}$ , в результате появляется новое соединение  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . В присутствии  $\text{MgO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  наблюдается однофазная структура с увеличением осевых параметров решетки тиалита, что указывает на образование твердых растворов.

Так как  $\text{Si}^{4+}$  имеет меньший ионный радиус по сравнению с  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , его влияние на механизм спекания скорее всего связано с увеличением скорости диффузии [1] в результате увеличения концентрации вакансий ( $D$ ):  $T=4\Delta N$ , где  $\Delta N$  – градиент вакансий [3].



Установлено, что характер влияния добавок на механизм спекания триалита строго зависит от энергетической природы катионов, образующих указанные окислы, т.е. принадлежность катиона к той или иной группе Периодической системы элемен-

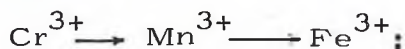
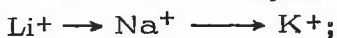
Таблица 1. Кристаллохимические и энергетические параметры катионов и их окислов [1,2]

Ион	Радиус иона, Å	Электроотрицательность элемента, ккал/Гат	Энергия диссоциации окисла, ккал/моль	Относительная прочность связи Me - O	Температура плавления окисла, °C
Si <sup>4+</sup>	0,38	270	424	1,17	2590
Zr <sup>4+</sup>	0,77	200	485	0,47	2600
Ti <sup>4+</sup>	0,60	260		0,69	1840
Mg <sup>2+</sup>	0,65	175	222	0,33	2800
Ca <sup>2+</sup>	0,94	137	257	0,30	2580
Sr <sup>2+</sup>	1,10	125	256	0,25	2430
Ba <sup>2+</sup>	1,29	115	260	0,23	1923
Zn <sup>2+</sup>	0,83	208	114		
Li <sup>+</sup>	0,68	125	144	0,23	1255
Na <sup>+</sup>	0,98	118	120	0,19	1118
K <sup>+</sup>	1,38	100	115	0,11	990
Cr <sup>6+</sup>	0,52	370		0,52	2275
Mn <sup>3+</sup>	0,70	260		0,51	1700
Fe <sup>3+</sup>	0,69	245			1565
Al <sup>3+</sup>	0,45	220	420-317	0,80	2050

тов является основным фактором влияния соответствующего ему окисла на механизм спекания тиалита.

Внутри каждой группы на характер спекания существенное влияние оказывают не только электроотрицательность элемента и прочность единичной связи  $R-O$ , но и кристаллохимия катионов.

Как видно из рис. 1,2 и табл. 1, величины водопоглощения и прочности на изгиб образцов тиалита с различными добавками находятся в удовлетворительном соответствии с ионным радиусом, электроотрицательностью катионов и прочностью единичной связи металл - кислород, снижаясь в ряду:



Итак, механизм спекания тиалита, модифицированного различными окислами, в значительной степени зависит от энергетических и кристаллохимических параметров соответствующих катионов.

Для стабилизации тиалита наиболее целесообразно применять окислы многозарядных катионов  $Si^{4+}, Zr^{4+}$ , количество которых может составлять 10-15%.

Из окислов типа  $R_2O, RO$  и  $R_2O_3$  наиболее приемлемы для синтеза тиалита окислы элементов с малым ионным радиусом в количестве до 5%.

#### Л и т е р а т у р а

1. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966, с.99; 2. Краткий справочник химика. М., 1963. 3. Кингери У.Д. Введение в керамику. М., 1967, с.252.