

сибирск, 1972. 2. М а т в е е в а Ф.А., П л е х а н о в а Е.А. О взаимодействии алюмосиликатов с двуокисью циркония при температуре спекания. — Там же, с. 131. 3. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса /Под ред. А.И.Августиника. — М., 1971. 4. Химическая технология керамики и огнеупоров /П.П.Будников, В.Л.Балкевич, А.С.Бережной и др. — М., 1972. 5. В.А.Брон. Процессы спекания и рекристаллизации в огнеупорных материалах и использование их в технологии огнеупоров. — Свердловск, 1963. 6. Гегузин И.Я. Физика спекания. — М., 1969.

УДК 666.5.002

Е.М.ДЯТЛОВА, Г.З.ГУБСКИЙ, Н.В.БЕЛЬЧИН

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХОЗЯЙСТВЕННОГО ФАРФОРА

Белизна фарфоровых изделий является одним из решающих факторов, определяющих их эстетические свойства. Большое количество исследований [1—5] по вопросу повышения белизны и просвечиваемости фарфора, проведенных советскими и зарубежными исследователями, свидетельствуют о том, что белизна является сложным свойством и зависит от многих факторов. Главными из них являются: состав сырья, наличие красящих окислов, структура и фазовый состав материала.

Введение небольших количеств некоторых окислов благоприятно сказывается на белизне и других свойствах фарфоровых изделий [2, 3, 5]. Исходя из этого для исследования нами выбраны добавки окислов, представленные в табл. 1.

Некоторые из приведенных добавок и ранее в ограниченных количествах применялись для повышения белизны фарфора [3, 5], однако их влияние на свойства, структуру и процесс спекания фарфора изучено недостаточно.

Для исследования выбрана готовая фарфоровая масса Минского фарфорового завода. Добавки смешивались с фарфоровой массой путем растирания в фарфоровой ступке. Образцы изготавливались методом литья шликера в гипсовые формы в виде дисков  $\varnothing 70$  мм и малогабаритных полых изделий. Сушка изделий проводилась на воздухе и в сушильном шкафу при 90—105°C.

Т а б л. 1. Вид и количество вводимой добавки

Вид окисла	Вводимое соединение	Количество, мас. %
ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1, 2, 3, 4, 5
MgO	MgO	1, 2, 3, 4, 5
BaO	BaCO <sub>3</sub>	1, 2, 3, 4, 5
ZnO	ZnO	1, 2, 3, 4, 5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3, 6, 9, 12, 15

Утильный и политой обжига, а также глазурирование образцов осуществлялись в условиях фарфорового завода. Температура утильного обжига  $825^{\circ}\text{C}$ , политого —  $1360^{\circ}\text{C}$ .

Свойства полученных образцов определялись по соответствующим ГОСТам [6].

Для исследования влияния добавок на процессы, происходящие при обжиге, исходные массы подвергались дифференциально-термическому анализу (рис. 1) в интервале  $20-1100^{\circ}\text{C}$ . Все исследованные массы характеризуются значительным эндотермическим эффектом с максимумом при  $640-650^{\circ}\text{C}$  и одним экзотермическим эффектом в интервале  $970-1070^{\circ}\text{C}$  с максимумом при  $920-1010^{\circ}\text{C}$ . Первый обусловлен выделением химически связанной влаги при разложении водных алюмосиликатов в глине и каолине [1]. Введение добавок практически не оказывает влияния на положение и интенсивность этого эффекта. Лишь при введении  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  максимум сдвигается в сторону меньших температур ( $640^{\circ}\text{C}$ ).

При дальнейшем нагревании масс начинают развиваться процессы кристаллизации, о чем свидетельствует довольно значительный экзотермический эффект. Введение оксидов бария и цинка сдвигает максимум экзотермического эффекта в сторону более низких температур ( $920-930^{\circ}\text{C}$ ). Добавки  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  повышают температуру начала кристаллизации. Рентгенофазовый анализ этих масс показал, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2$  участвуют в образовании кристаллических фаз, в то время как  $\text{ZnO}$  и  $\text{BaO}$  в исследованных количествах прямого участия в формировании кристаллической структуры не принимают и являются составляющей стекловидной фазы. Таким образом, можно сделать вывод, что вводимые окислы оказывают определенное влияние на формирование структуры фарфора при температурах выше  $900^{\circ}\text{C}$ .

По данным исследования свойств образцов после обжига (рис. 2), водопоглощение всех образцов характеризуется очень малыми величинами ( $0,01-0,08\%$ ), что свидетельствует о высокой степени спекания черепка. Кажущаяся плотность уменьшается с введением в состав массы  $\text{ZnO}$  и увеличивается при повышении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$ . Это объясняется как структурными характеристиками самих оксидов, так и их различной ролью в формировании структуры фарфора.  $\text{ZnO}$  и  $\text{BaO}$  не участвуют в образовании кристаллических фаз, а находятся в стекловидной фазе. И так как они обладают небольшими парциальными коэффициентами плотности [4], то происходит снижение плотности массы в целом.  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствуют повышению степени закристаллизованности фарфора и выделению высокоплотных кристаллических фаз муллита и  $\text{ZrSiO}_4$  [1].

При введении  $\text{MgO}$  до 3 мас. % плотность почти не изменяется, а затем возрастает от  $2,35$  до  $2,46$  г/см<sup>3</sup>. Вероятно, в небольших количествах  $\text{MgO}$  входит в состав стекловидной фазы, а при более высоком содержании повышает степень закристаллизованности фарфорового черепка.

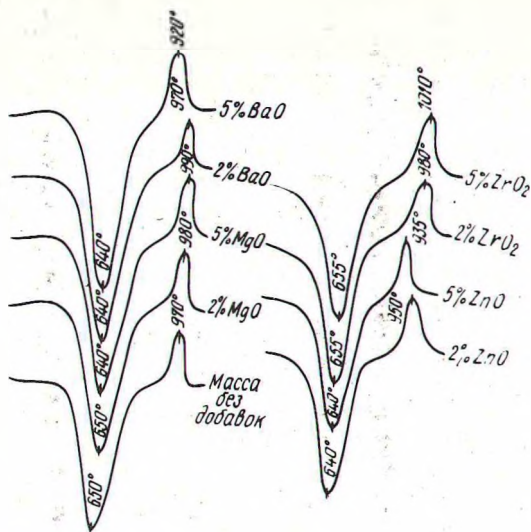


Рис. 1. Термограммы фарфоровых масс с различными добавками.

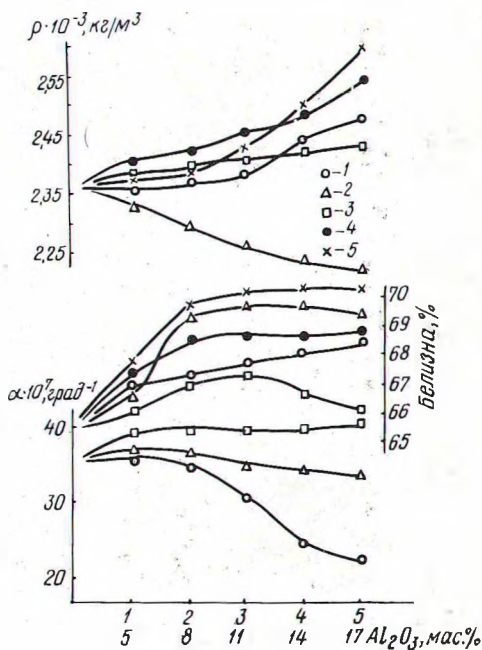


Рис. 2. Изменение свойств фарфорового черепка в зависимости от вида и количества добавок:

1 – MgO; 2 – ZnO; 3 – BaO; 4 – ZrO<sub>2</sub>; 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Изменение белизны черепка (см. рис.2) свидетельствует о различном влиянии исследованных добавок. Белизна исходной фарфоровой массы Минского завода составляет  $\sim 65\%$ . Введение 2 мас.% ZnO повышает белизну до 69,5%, а дальнейшее увеличение его содержания не оказывает заметного влияния. BaO до 3 мас.% увеличивает белизну примерно на 2%, а затем она вновь снижается до 65%. Вероятно, при введении BaO выше 3% за счет увеличения относительного количества стеклофазы повышается просвечиваемость черепка и вследствие этого снижается белизна. Введение  $Al_2O_3$  повышает белизну черепка до 70% (11 мас.%  $Al_2O_3$ ). Это можно объяснить повышением степени "муллитизации" фарфора, что согласуется с данными [5]. Двуокись циркония в количестве 2 мас.% увеличивает белизну до 68,5%. Дальнейшее увеличение  $ZrO_2$  до 5 мас.% практически не оказывает никакого влияния на белизну, несмотря на то что происходит выделение цирконийсодержащей фазы ( $ZrSiO_4$ ) с высоким коэффициентом преломления.

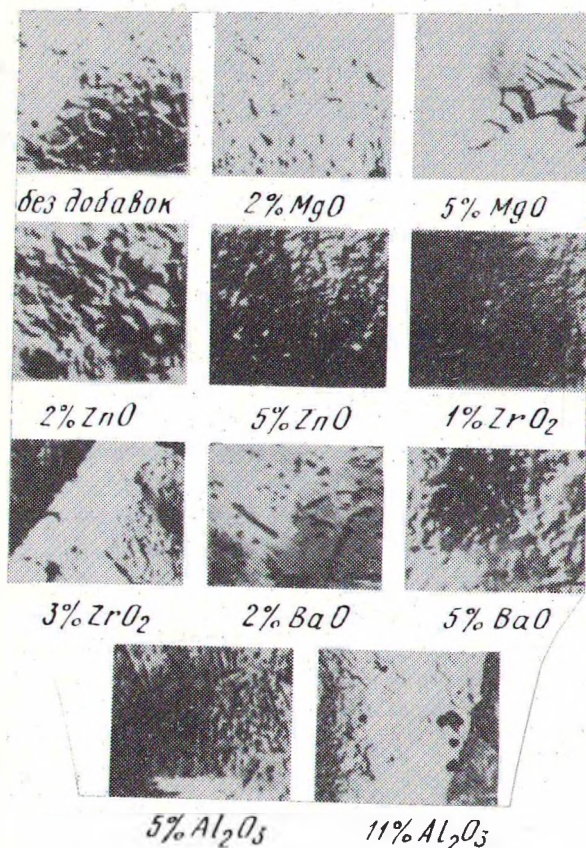


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки фарфорового черепка с различными добавками

Влияние MgO на белизну фарфора носит сложный характер. Так, введение 1% MgO повышает белизну до 67%, затем до 3% MgO белизна практически не изменяется, а дальнейшее увеличение до 5% вызывает повышение белизны до 68%.

Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) при введении MgO от 2 до 5 мас. % резко уменьшается и достигает значения  $22,5 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> (см. рис. 2). На рентгенограммах образцов с добавкой MgO обнаруживается новая кристаллическая фаза кордиерит  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  ( $d = 3,03; 3,19; 3,47 \text{ \AA}$ ), которая и приводит к резкому снижению КЛТР.

Введение ZnO несколько снижает КЛТР — до  $34 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, а BaO — увеличивает его до  $41 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Так как, по данным РФА, эти окислы входят в основном в стеклофазу, их влияние на КЛТР определяется структурными характеристиками, главным образом прочностью химической связи Me—O.

Исследование показало, что фазовый состав черепка из массы без добавок представлен муллитом ( $d = 1,52; 2,20; 2,54; 3,37$ ) и кристаллическим кварцем ( $d = 1,81; 2,20; 3,34; 4,23$ ). Введение добавок ZnO и BaO не оказывает влияния на качественный фазовый состав. В структуре образцов возрастает количество стеклофазы. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к дополнительному выделению корунда и повышению количества муллита, о чем свидетельствует рост интенсивности дифракционных максимумов. Введение  $\text{ZrO}_2$  также повышает степень закристаллизованности черепка (см. рис. 3).

Микроструктура фарфорового черепка, форма и взаимное расположение кристаллов (см. рис. 3) оказывают существенное влияние на его физические свойства (см. рис. 2).

Таким образом, проведенное исследование показало, что добавки  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO оказывают наибольшее влияние на структуру и свойства хозяйственного фарфора.

## Л и т е р а т у р а

1. Химическая технология керамики и огнеупоров/ П.П.Будников, В.Л.Балкевич, А.С.Бережной и др. М., 1972. — 546 с. 2. Порядкова З.С., Олейник П.П., Мороз И.И. Повышение качества и эксплуатационных свойств фарфоровой и фаянсовой посуды. — М., 1975, с. 31. 3. Пищ И.В., Казаченко П.С. 3. Влияние некоторых добавок на белизну фарфора. — Стекло и керамика, 1977, № 8, с. 29. 4. А.А.Аппен. Химия стекла. — Л., 1970, с. 310. 5. Абрамович Д.М. Хозяйственный фарфор повышенной белизны на основе ввода добавок технического глинозема: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Минск, 1972. 6. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса /Под ред. А.М.Августиника. — М., 1971. — 431 с.