

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ С ДОБАВКАМИ ЦИРКОНИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Проблема повышения качества огнеупорных материалов для капсулей на основе природного сырья является в настоящее время весьма актуальной. Одним из направлений ее решения является использование различного рода добавок к традиционным массам. Такие добавки или сами обладают высокими физико-механическими свойствами или же способствуют необходимому изменению структуры и фазового состава керамики. Среди добавок второго рода особый интерес представляют соединения циркония, оказывающие значительное влияние на процесс спекания и формирование микроструктуры керамики [1, 2].

В настоящей работе изучено влияние добавок силиката циркония на процесс спекания, структуру и свойства алюмосиликатного огнеупорного материала, применяемого для изготовления капсулей и огнеупорного припаса на Минском фарфоровом заводе. Силикат циркония вводился в состав массы в виде цирконового концентрата в количестве 2–10 мас. %.

Образцы для изучения свойств материала изготавливались методом прессования из масс с влажностью 14–15% при давлении 100–120 кг/см<sup>2</sup>. Обжиг образцов проводили при максимальной температуре – 1360–1380° в туннельной печи. Их физико-химические свойства изучались по стандартным методикам [3].

Исследование масс методом дифференциально-термического анализа показало, что  $ZrSiO_4$  оказывает значительное влияние на их поведение при нагревании.

Термограммы масс, представленные на рис. 1, свидетельствуют о наличии двух эндотермических и одного экзотермического эффектов. При температуре 110–150°С происходит испарение воды, сопровождающееся небольшим размытым тепловым эффектом. Второй эндотермический эффект в интервале температур 500–700°, связанный с удалением конституционно связанной воды, становится более интенсивным с увеличением количества  $ZrSiO_4$ . Его температурный интервал суживается, а максимум сдвигается в сторону более высоких температур. Можно предположить, что  $ZrSiO_4$  косвенным образом интенсифицирует процесс дегидратации глинистых алюмосиликатов.

Процесс образования новой кристаллической фазы отражен на кривых ДТА в виде третьего экзотермического эффекта. Температурный максимум его при введении и увеличении количества  $ZrSiO_4$  несколько сдвигается в сторону более высоких температур с возрастанием величины пика. Это сви-

детельствует об интенсификации процесса образования кристаллической фазы и увеличении ее относительного количества.

Зависимость свойств материалов от количества вводимого цирконового концентрата показана на рис. 2. Установлено, что водопоглощение образцов, характеризующее их открытую пористость, несколько повышается от 12,5

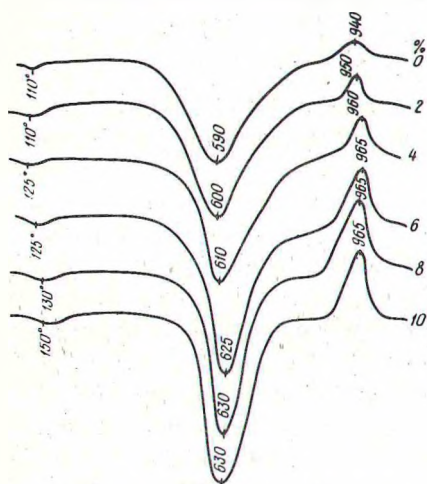


Рис. 1. Термограммы исходных масс с различным содержанием цирконового концентрата.

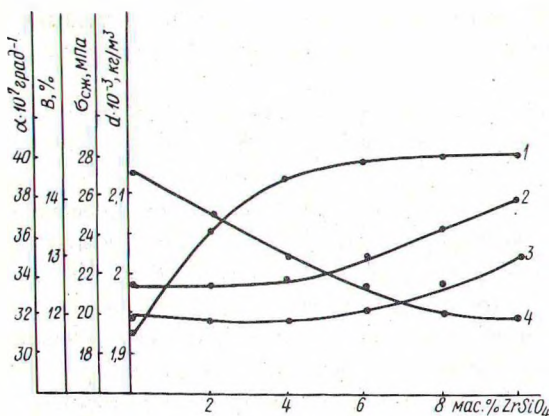


Рис. 2. Физико-механические свойства образцов с различным содержанием цирконового концентрата:

1 — предел прочности при сжатии; 2 — водопоглощение; 3 — кажущаяся плотность; 4 — коэффициент линейного термического расширения.

до 14% с увеличением количества добавки. Это обусловлено уменьшением относительного количества жидкой фазы, образующейся при спекании. Некоторое увеличение пористости огнеупора играет положительную роль с точки зрения повышения его термостойкости [4]. Однако рост пористости материалов с введением  $ZrSiO_4$  не вызывает уменьшения их кажущейся плотности; наоборот, ее значения увеличиваются с 1939 до 2025  $кг/м^3$  при добавлении 10 мас.%  $ZrSiO_4$ . Безусловно, это связано с повышением степени закристаллизованности образцов и образованием кристаллических фаз с более высокой плотностью.

Механическая прочность образцов, которая оценивалась по пределу прочности на сжатие, значительно возрастает уже при добавке 4%  $ZrSiO_4$ , а затем изменяется незначительно (см. рис. 2). Это вызвано изменением микрострук-

туры материала и количественного соотношения ее фазовых составляющих. Межатомные силы в кристаллических соединениях в десятки раз больше сил, действующих в стекловидной фазе. Поэтому даже небольшое повышение степени закристаллизованности материала может оказать значительное влияние на его прочностные характеристики [4].

Рис. 3. Интенсивность дифракционных максимумов муллита (3,38 и 2,2) и кристобалита (4,05; 2,49) на рентгенограммах образцов с различным содержанием цирконового концентрата.

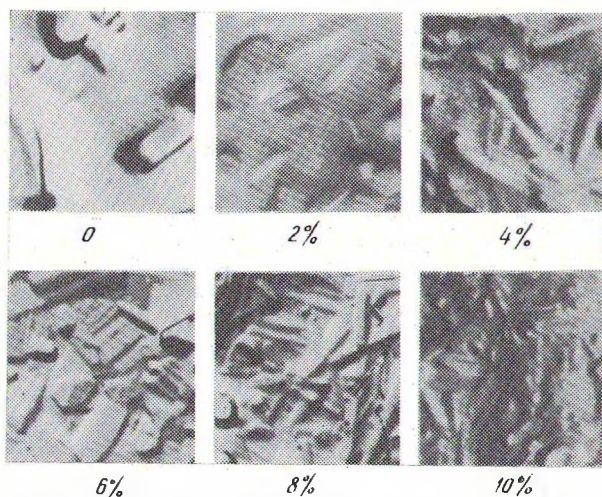
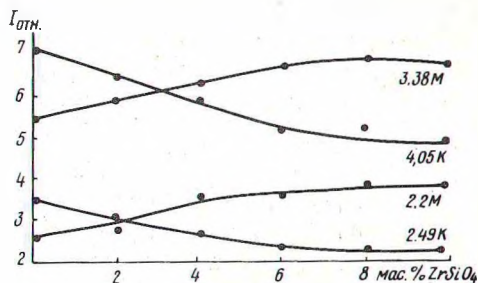


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов с различным содержанием цирконового концентрата.

С введением добавок цирконового концентрата значительно улучшаются термические характеристики образцов. Коэффициент линейного термического расширения уменьшился от  $39 \cdot 10^{-7}$  до  $32 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ . Термостойкость образцов оценивалась по числу теплосмен [3]. Образцы из огнеупорной массы без добавок выдержали в среднем 63 теплосмены без разрушения, а образцы с добавками  $ZrSiO_4$  — более 90 теплосмен. При этом никаких видимых признаков начала разрушения (трещин, сколов) у образцов не обнаружено. Наблюдаемые изменения свойств находятся во взаимосвязи со структурой и фазовым составом материалов.



Исследование образцов с различным содержанием цирконового компонента с помощью рентгенофазового анализа показал, что основными кристаллическими фазами в них являются муллит,  $\beta$ -кристобалит и силикат циркония. При анализе полученных рентгенограмм установлено: интенсивность дифракционных максимумов, характерных для муллита ( $d = 2,2; 3,38; 3,41$ ) возрастает с увеличением  $ZrSiO_4$ , а интенсивность максимумов  $\beta$ -кристобалита ( $d = 2,49; 2,84; 4,05$ ) — уменьшается (рис. 3). С некоторым приближением это позволяет говорить об увеличении относительного количества муллита и уменьшении кристобалита. Количество цирконийсодержащих фаз растет по мере увеличения в составе  $ZrSiO_4$ .

Свойства материала, в особенности механические, во многом зависят от микроструктуры материала, т.е. размеров и формы кристаллов, взаимного расположения структурных составляющих [5].

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки изученных образцов. Исходный материал имеет крупнокристаллическую структуру с недостаточно резко очерченными гранями кристаллов (размер намного больше 1 мкм), расположенных в виде скоплений в стекловидной фазе, которая составляет в обычных алюмосиликатных огнеупорах около 50% по массе. Среди крупных кристаллов встречаются малые кристаллы призматической формы. Вероятнее всего, это кристаллы муллита. С введением силиката циркония (даже в небольших количествах — 2–4%) микроструктура образцов значительно изменяется. Размер кристаллов уменьшается и составляет 1 мкм. Появляются кристаллы игольчатого типа. При этом визуально видно, что количество стекловидной фазы уменьшается.

С увеличением количества  $ZrSiO_4$  дифференциация структуры усиливается. Размер кристаллов становится еще меньше и составляет  $< 1$  мкм. Микроструктура представлена сросшимися кристаллами и является наиболее благоприятной с точки зрения повышения физико-механических свойств. Такая роль  $ZrSiO_4$  объясняется, вероятно, его активным участием в процессе спекания и особенно в завершающем его этапе — рекристаллизации. Совершенно очевидно, что  $ZrSiO_4$  препятствует росту кристаллов. Образующаяся новая фаза (циркон) располагается на границах между кристаллами основных фаз, затрудняя перенос массы с кристалла на кристалл, что ведет к получению мелкозернистой высокопрочной керамики [5, 6].

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что благодаря активному участию в процессе спекания алюмосиликатной керамики силикат циркония изменяет ее структуру и фазовый состав и способствует повышению физико-механических свойств.

## Л и т е р а т у р а

1. М а т в е е в а Ф.А., М е л е х о в а Т.Ф. Влияние двуокиси циркония на спекание и некоторые свойства алюмосиликатов, окислов и их смесей. — В сб.: Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов. — Ново-

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