

Ю.М.Костюнин, канд. техн. наук, доц.,
 Е.М.Дятлова, канд. техн. наук, доц.,
 А.В.Дешковец, инж., Т.Н.Юркевич, инж. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Тройная система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ имеет большое значение для анализа поведения целого ряда керамических материалов.

На основе этой системы синтезированы магнезиальные огнеупоры, форстеритовая, стеатитовая и кордиеритовая керамика [1]. Образование в алюмосиликатных керамических массах при добавке MgO тройного соединения кордиерита ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), имеющего низкий коэффициент термического расширения ($\sim 20 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$), способствует повышению термической стойкости изделий. Однако узкий интервал спекания, недостаточная огнеупорность и механическая прочность кордиеритовых масс не позволяют использовать их в качестве кордиеритового материала. Большое количество исследований в настоящее время посвящено получению огнеупорного припаса в мулито-кордиеритовой области [2-7], ибо муллит и кордиерит обеспечивают повышение термостойкости и механической прочности изделий.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава и свойств керамических материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с содержанием (мас. %): 40-65 SiO_2 ; 30-55 Al_2O_3 ; 5-20 MgO (рис. 1).

В качестве сырьевых материалов использовались глина Велесовская, тальк, технический глинозем. В массы с содержанием MgO более 15 мас. % дополнительно вводилась жженая магнезия. Опытные образцы в виде плиток $50 \times 50 \times 10$ мм изготавливались путем полусухого прессования. Влажность массы составляла 14%, давление - 12 МПа. После воздушной сушки в течение суток образцы сушились 12 ч в сушильном шкафу при температуре 105-110°C. Высушенные образцы обжигались в туннельной печи ПАС Минского фарфорового завода при 1350°C в течение 6 ч.

На полученных образцах исследовано изменение их свойств и фазового состава в зависимости от местоположения состава на диаграмме состояния. Водопоглощение образцов исследованной области составов изменяется в широких пределах (от 6 до

20,4%) и находится в определенной зависимости от химического состава масс. С увеличением количества SiO_2 водопоглощение образцов значительно уменьшается. Влияние Al_2O_3 выражено менее резко. Можно лишь заметить, что с повышением содержания окиси алюминия водопоглощение несколько увеличивается (см. рис. 1). Кажущаяся плотность образцов находится в пределах от 1,78 до 2,33 г/см³. Наибольшая плотность соот-

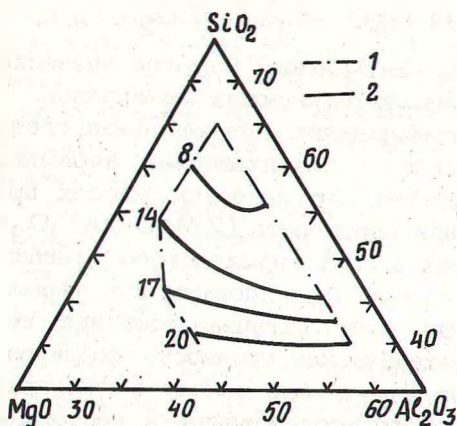


Рис. 1. Изолинии равных значений водопоглощения материалов в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:
1 - Граница области исследованных составов;
2 - водопоглощение, %.

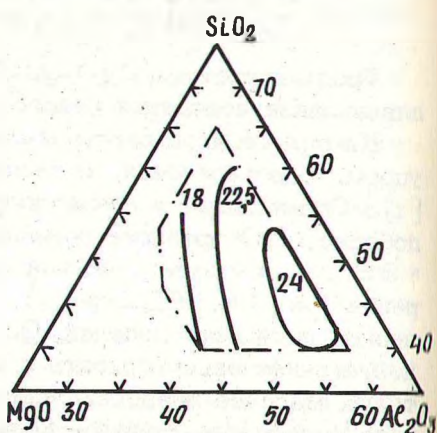


Рис. 2. Изолинии равных значений температурного коэффициента линейного расширения (в интервале 20–420°C) материалов системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:
1 - ТКЛР ($\alpha \cdot 10^7$ град⁻¹); 2 - водопоглощение, %.

ветствует образцам с водопоглощением 6–11,3%. Открытая пористость, определяющая водопоглощение и кажущуюся плотность, изменяется в пределах от 5 до 36,65%. Подобное изменение свойств можно объяснить тем, что с повышением содержания SiO_2 при постоянной температуре обжига 1360°C увеличивается относительное количество жидкой фазы в процессе спекания. С уменьшением количества Al_2O_3 при постоянном содержании SiO_2 составы сдвигаются в направлении пограничной линии между полями кристаллизации муллита и кордиерита, что также обуславливает повышение количества жидкой фазы при спекании [8]. Однако в этом случае нарастание количества расплава выражено не так сильно, как при повышении содержания SiO_2 . Исследование изменения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) показало, что его значения возрастают с увеличением содержания Al_2O_3 (рис. 2). Вероятно, это связано с фазовыми изменениями в материалах. Согласно рентгенофазовому анализу, кристаллическая составляющая в них представле-

на кордиеритом и муллитом, количественное соотношение между которыми зависит от химического состава массы. Изменение содержания SiO_2 оказывает меньшее влияние на ТКЛР, что свидетельствует о меньших изменениях, происходящих в составах кристаллической и стекловидной фаз.

Исследование фазового состава опытных образцов (рис. 3) показало, что все они полиминеральны. Однако следует отметить, что, как правило, одна из фаз является превалирующей, а

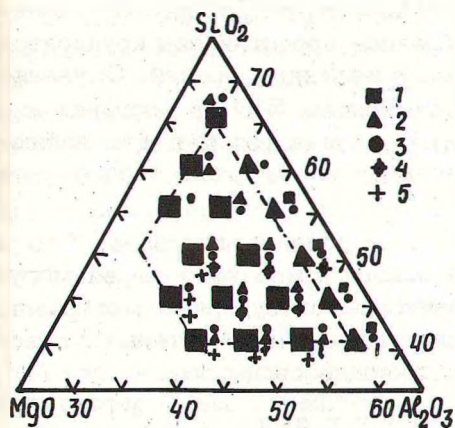


Рис. 3. Фазовый состав материалов в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: 1 — кордиерит, 2 — муллит, 3 — корунд, 4 — шпинель, 5 — протоэнстатит. (Большой значок — основная фаза, малый — сопутствующая.)

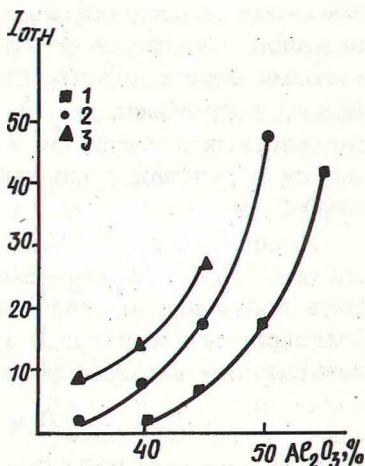


Рис. 4. Интенсивность дифракционного максимума муллита ($d=2,21$) в зависимости от химического состава образцов: 1 — 40% SiO_2 ; 2 — 45% SiO_2 ; 3 — 50% SiO_2 .

остальные — сопутствующими. Так, в составах, содержащих 5% MgO , превалирующей фазой является муллит, а сопутствующими — кордиерит, корунд, шпинель. С увеличением содержания MgO основной фазой уже становится кордиерит, а остальные (корунд, муллит, шпинель, энстатит) выступают как сопутствующие. Такое соотношение образующихся фаз находится в некотором несоответствии с диаграммой состояния $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, так как исследованные составы лежат в поле кристаллизации муллита. Это, вероятно, можно объяснить более легким образованием кордиерита по сравнению с муллитом, наличием примесей в используемых сырьевых материалах и недостаточностью времени обжига.

О количественном соотношении кристаллических фаз можно судить лишь приближенно — по изменению интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах в зависимости от

химического состава исследуемых материалов. Установлено, что с увеличением содержания глинозема в составах масс интенсивность дифракционного максимума муллита с межплоскостным расстоянием $d = 2,21$ увеличивается. Это свидетельствует об относительном увеличении количества муллита (рис. 4). Возрастание количества муллита согласуется с положением составов на диаграмме состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются данными электронно-микроскопического исследования структуры изученных материалов. Структура опытных образцов представлена крупнозернистыми образованиями без резко очерченных граней. С увеличением содержания Al_2O_3 и уменьшением SiO_2 в составах исследованных материалов возрастает количество муллита, наблюдается образование мелких кристаллов игольчатого типа с размерами ≈ 1 мкм.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ на основе природного сырья могут быть получены муллито-кордиеритовые огнеупорные материалы, благоприятное сочетание кристаллических фаз в которых обеспечивает им высокие физико-технические свойства.

Л и т е р а т у р а

1. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М., 1967. - 495 с.
2. Примаченко А.А., Задорожная Т.А., Дрижерук Н.Е. Муллитовый шамот на основе обогащенного Просняновского каолина и технического глинозема. - Огнеупоры, 1976, № 10, с. 51-54.
3. Герасимов Е., Генчева Г., Лепкова Д. Исследование условий получения и свойств термостойкой муллито-кордиеритовой керамики. - Строительни материалы и силикатна промисленост. София, 1974, № 8, с. 28-32.
4. Производство посуды из фарфора и фаянса: Науч.-техн. реф. сб. - М., 1979, вып. 2, с. 26.
5. Бердичевский И.М. К вопросу прогнозирования долговечности огнеупорных капсулей для политого обжига фарфора. - Стекло и керамика, 1977, № 10, с. 27-30.
6. Балкевич В.П., Литвин Ю.Н. Реологические свойства формовочной массы для производства муллито-кордиеритовой керамики. - Стекло и керамика, 1978, № 11, с. 27-29.
7. Радзиховский Л.А. Кордиеритовые массы с повышенной огнеупорностью. - Стекло и керамика, 1980, № 6, с. 21-22.
8. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П.Будников, Д.Н.Полубояринов, А.С.Бережной и др. - М., 1972. - 546 с.