

Таким образом, проведенное исследование процессов минералообразования при термической обработке шихты оптимального состава стекла системы  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} + (\text{R}_2\text{O}; \text{R}_2\text{O}_3)$  с добавками  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  позволило выявить температурный интервал наиболее интенсивного образования пироксеновых фаз, равный  $1000 - 1200^\circ\text{C}$ . Упорядочение структуры стекла в результате теплового воздействия происходит в интервале  $1200 - 1300^\circ\text{C}$ . Последними кристаллическими фазами, переходящими в расплав, являются пироксеновая и  $\alpha$ -кварц.

Экспериментально установленные температурные интервалы формирования пироксеновых фаз могут служить основой для выявления взаимосвязей свойства — ближний порядок, свойства — дальний порядок, позволяющих судить о структурной подготовленности стекла к последующей кристаллизации.

### Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А. Факторы, определяющие процесс кристаллизации стекла. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1974, вып. 3, с. 124–135.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974. — 224 с.
3. Жунина Л.А., Басова Н.С., Калинина А.М. Термодинамическое исследование твердофазовых реакций образования диопсида. — Изв. АН СССР. Сер. "Неорган. мат-лы", 1970, т. VI, № 1, с. 164–165.
4. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. — М., 1965. — 406 с.
5. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1976. — 200 с.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 189 с.
7. Басова Н.С. Исследование пироксенообразования на разных стадиях процесса получения железосодержащих пироксеновых ситаллов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Минск, 1968.

УДК (666.5 + 666.642)

Е.М.Дятлова, канд.техн.наук, доц.,  
Ю.М.Костюнин, канд.техн.наук, доц.,  
Н.В.Бельчин, студ. (БТИ), Г.Ф.Невар,  
зав. лаб. (Минск. фарфор. зав.)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА ФАРФОРОВЫХ МАСС

Белизна фарфоровых изделий является одним из решающих факторов, определяющих их эстетические свойства. Многочисленными исследователями предложен целый ряд методов повы-

шения белизны фарфора [1]. Основными из них являются: обработка сырья, правильный выбор режима обжига, замена глин на каолины, применение ситализирующихся стекол взамен полевого шпата, введение минерализаторов и др. Особый интерес представляет замена природных материалов искусственными и различными отходами производства, не содержащими красящих окислов, что является важной предпосылкой повышения белизны изделий и расширения сырьевой базы для фарфоровой промышленности.

Применение новых сырьевых материалов оказывает определенное влияние на технологические свойства фарфоровых масс, в результате чего необходимо вносить значительные изменения в технологический процесс изготовления изделий [1].

В настоящей работе исследовано влияние замены природного кварцевого песка аморфным кремнеземом на свойства фарфоровых масс. Аморфный кремнезем является отходом Гомельского химкомбината и пока не находит реального применения. Он представляет собой белый аморфный порошок высокой степени дисперсности, содержащий 93-95%  $\text{SiO}_2$ . Основной примесью является  $\text{AlF}_3$ . Красящие окислы в нем отсутствуют. Удельная поверхность кремнезема составляет  $1,2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{г}$ .

По данным рентгенофазового анализа, исходный кремнезем и термообработанный при температуре не выше  $1200^\circ\text{C}$  рентгеноаморфны. С увеличением температуры термообработки до  $1300^\circ\text{C}$  и выше выделяется одна кремнеземсодержащая фаза -  $\beta$ -кристобалит. Судя по возрастанию относительной интенсивности основных дифракционных максимумов кристобалита ( $d = 2,48; 2,84; 4,05$ ), количество кристаллической фазы с повышением температуры обжига увеличивается (рис. 1). Благодаря большой удельной поверхности аморфный кремнезем обладает высокой поверхностной энергией на границе раздела фаз (твердая - газ), являющейся наряду с температурой движущей силой процесса интенсивной кристаллизации кристобалита.

Аморфный кремнезем в сухом виде вводился взамен кварцевого песка в состав фарфоровой массы Минского фарфорового завода. Количество кремнезема в опытных массах 1-5 увеличивалось до полной замены природного песка. Для изготовления масс использовались глина Веселовского месторождения, каолин Просьяновский, кварцевый песок, полевой шпат, череп политого обжига. Массу готовили мокрым способом в фарфоровом барабане путем ступенчатого помола отошающих и пластичных материалов. Кремнезем вводился в массу со вторым завесом, так как в отличие от кварцевого песка обладает высокой степенью

дисперсности и не требует дополнительного измельчения. Влажность шликера составляла 50%.

Литейные свойства шликера оценивались по его текучести, плотности и загустеваемости, зависимость которых от состава массы представлена на рис. 2. Установлено, что с увеличением количества вводимого кремнезема плотность и вязкость шликера значительно увеличиваются и при полной замене песка кремнеземом время истечения шликера увеличивается в 4 раза, а плотность - в 1,3 раза.

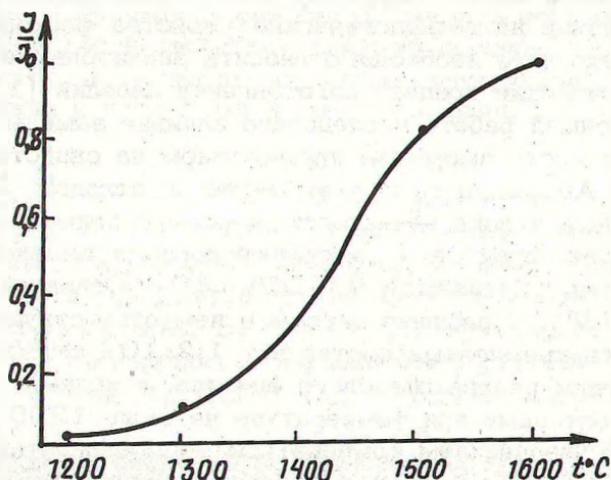


Рис. 1. Интенсивность выделения кристобалита в зависимости от температуры термообработки кремнезема.

Керамический шликер представляет собой дисперсную систему, в которой твердая (дисперсная) фаза находится во взвешенном состоянии в жидкой (дисперсионной) фазе [2]. Между твердой и жидкой фазами происходит ионный обмен. Твердые частицы разделены пленками воды, которые образовались в результате возникновения у поверхности частиц гидратных и адсорбционных оболочек из молекул воды. Шликер имеет определенную структуру, представленную неупорядоченной пространственной сеткой из кристаллических частиц в воде. Процессы разрушения и возникновения структур определяют реологические и литейные свойства шликера.

Вязкость шликера регулируется соотношением дисперсной и дисперсионных фаз, характером вводимых добавок, температурой шликера.

При введении в состав фарфоровой массы аморфного кремнезема увеличивается объемное соотношение фаз Т : Ж, в резуль-

тате чего вязкость шликера растет. Кроме того, в этом случае возрастает дисперсность твердой фазы шликера, что неизбежно приводит к увеличению объема сольватных оболочек вокруг частиц и уменьшению объема свободной жидкости. И это является основной причиной значительного повышения вязкости шликера [2].

Коэффициент загустеваемости шликера определялся как отношение вязкости шликера после 30 мин выдержки к вязкости после 30-секундного перемешивания. При замене кварцевого песка аморфным кремнеземом степень загустеваемости шликера

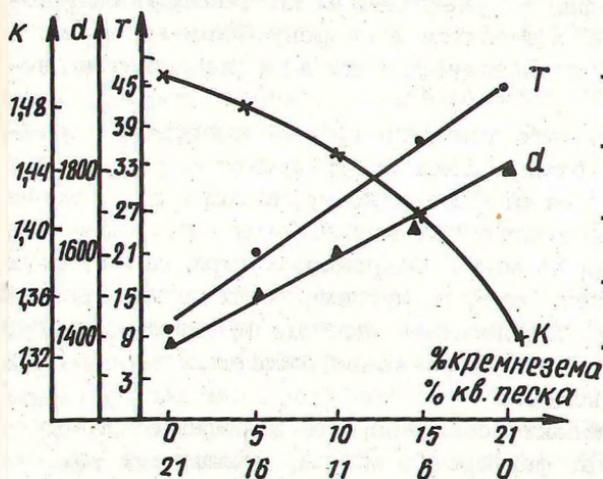


Рис. 2. Литейные свойства шликера в зависимости от состава массы.

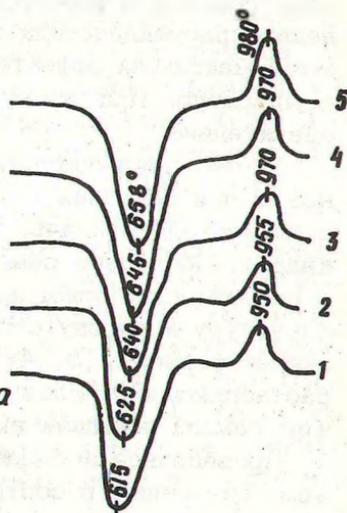


Рис. 3. Термограммы опытных масс. 1-5 - испл. массы.

уменьшается с 1,5 до 1,35. Вероятно, наличие большого количества мельчайших частиц кремнезема уменьшает силы притяжения между частицами глины и снижает возможность флокуляции, т. е. образования конгломератов частиц. Керамические шликеры с аморфным кремнеземом обладают меньшей склонностью к тиксотропии, чем шликеры с кварцевым песком.

Поведение фарфоровых масс с кремнеземом при нагревании изучено с помощью дифференциально-термического анализа в интервале температур 20-1100°C. Термограммы масс, представленные на рис. 3, свидетельствуют о протекании в них эндо- и экзотермических реакций. Небольшой эндотермический эффект при 110-120°, характеризующий удаление гигроскопической влаги, присутствует не на всех термограммах, что взаимосвязано с применением для анализа недостаточно высушенных масс. Процесс дегидратации глинистых составляющих масс про-

текает в интервале 500–700°, о чем свидетельствуют интенсивные эндотермические эффекты с максимумами при температурах 615–650°C. С введением кремнезема взамен кварцевого песка максимумы этих эффектов сдвигаются в сторону более высоких температур. Это, вероятно, связано с экранирующим действием высокодисперсного кремнезема, окружающего глинистые частицы. Экзотермические эффекты с максимумами при температурах 945–975°C характеризуют протекание химических реакций в фарфоровой массе в процессе нагревания, выделение кристаллических фаз. С увеличением количества кремнезема максимум эффекта сдвигается в сторону более высоких температур. При этом интенсивность эффекта изменяется незначительно.

Можно предположить, что тонкодисперсный аморфный кремнезем при спекании и формировании структуры фарфора ведет себя несколько иначе, чем относительно крупнозернистые зерна кварца. Последние реагируют с полевошпатовым расплавом лишь с поверхности; основная их часть сохраняет кристаллическую структуру и наряду с кристаллами муллита составляет жесткий скелет фарфора [3, 4]. Дисперсные частицы кремнезема легко растворяются в полевошпатовом расплаве, обогащая его  $\text{SiO}_2$  и тем самым повышая вязкость.

Проведенное исследование показало, что аморфный кремнезем, введенный в состав фарфоровой массы, оказывает значительное влияние на ее литейные свойства, повышая вязкость и плотность шликера, что затрудняет его использование для получения изделий методом литья. При нагревании массы кремнезем несколько замедляет протекание процесса дегидратации и выделения кристаллической фазы в температурном интервале 900–1000°C.

#### Л и т е р а т у р а

1. Производство посуды из фарфора, фаянса и майолики: Обзор. информ. ЦНИИТЭИлегпрома, 1979, вып. 1, – 28 с.
2. Мороз И.И. Совершенствование производства фарфоровых и фаянсовых изделий. – М., 1973, с. 72–76.
3. Будников П.П., Геворкян Х.О. Структура фарфора и его свойства. – В сб.: Физико-химические основы керамики. М., 1956, с. 36–39.
4. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П.Будников, Д.Н.Полубояринов, А.С.Бережной и др. – М., 1972. – 546 с.