

материале, разработка режима, обеспечивающего определенное структурное состояние продуктов термообработки стекла, степень и характер ликвации, использование химических критериев (концентрация ионов H^+ и OH^- , подвижность ионов, природа анионов и катионов и др.) могут позволить проектировать составы силикатных стекол и ситаллов с заданной химической устойчивостью по отношению к определенным химическим реагентам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и исследование цинксодержащих пироксеновых ситаллов/А.А. Врубель, Л.А. Жунина, Н.П. Гришина, Л.Г. Дащинский. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 235—241. 2. Механизм кислотной коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его термической обработки/Н.П. Гришина, А.К. Бабосова, Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко. — В сб.: Прогресс техник. и строит. стекла. Саратов, 1972, вып. 2, с. 33—40. 3. Мазурин О.В. Исследование физических и химических свойств ликвирующих стекол как метод изучения их структуры. — В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 30—35.

УДК 666.762

Н.М. БОБКОВА, докт. техн. наук,
Е.М. ДЯТЛОВА, канд. техн. наук,
В.Н. САМУЙЛОВА, канд. техн. наук,
Т.Н. ЮРКЕВИЧ (БТИ)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Проблема синтеза огнеупорных материалов с высокой термостойкостью и огнеупорностью является в настоящее время актуальной. Весьма перспективна для этой цели система $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ [1]. Образование в данной системе таких кристаллических фаз, как муллит и тиалит, является предпосылкой получения огнеупорных материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения и огнеупорностью не ниже $1500^\circ C$.

Данное исследование предпринято с целью изучения влияния температуры спекания на фазовый состав и некоторые свойства материалов системы $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в области кристаллизации муллита и тиалита.

В качестве сырьевых материалов использовались глина Веселовского месторождения, глинозем технический и диоксид титана.

Образцы для изучения свойств материала изготавливались методом прессования из масс с влажностью 8—10 % при давлении 12—15 МПа. Температура обжига образцов изменялась от 1350 до $1440 \pm 10^\circ C$. Физико-химические свойства их изучались по стандартным методикам [2].

Были изучены водопоглощение и кажущаяся плотность образцов в зависимости от температуры обжига. Как видно из рис. 1, кажущаяся плотность образцов находится в пределах $1,99-2,3 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^3$ и зависит от температуры обжига и химического состава масс, т.е. от положения их на диаграмме состояния системы $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Самые низкие значения водопоглощения 7 % и самые высокие значения кажущейся плотности достигаются у образ-

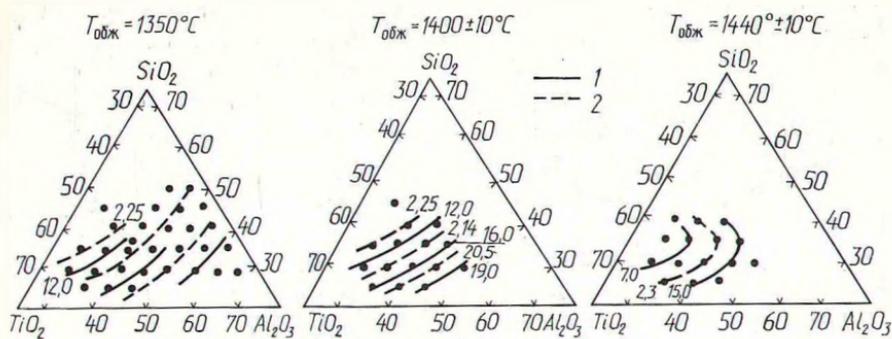


Рис. 1. Зависимость водопоглощения и кажущейся плотности от температуры обжига:

1 — водопоглощение, %; 2 — кажущаяся плотность, $\text{кг/см}^3 \cdot 10^3$.

цов, обожженных при температуре $1400 \pm 10^\circ\text{C}$, что, вероятно, обусловлено интенсификацией процесса спекания как за счет образования большего количества жидкой фазы, так и за счет дальнейшего развития твердофазового механизма переноса вещества [3].

При температуре обжига 1350°C с повышением содержания SiO_2 составы материалов характеризуются увеличением количества расплава в процессе спекания, что обуславливает уменьшение водопоглощения образцов и увеличение кажущейся плотности. С уменьшением количества Al_2O_3 при постоянном содержании SiO_2 составы сдвигаются в направлении пограничной линии между полями кристаллизации муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и тиалита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), что обуславливает повышение относительного количества жидкой фазы при спекании и как следствие — уменьшение водопоглощения образцов.

Аналогично изменяются значения водопоглощения и кажущейся плотности и для образцов, обожженных при температуре $1400 \pm 10^\circ\text{C}$.

Исследование образцов, обожженных при температурах 1350, 1400, 1440°C , с помощью рентгенофазового анализа показало, что основными кристаллическими фазами в них являются муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 3,42$; $3,39$; $2,206$), тиазит $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 2,66$; $3,37$; $1,604$). Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет игольчатое строение; его решетка построена из цепей, образованных октаэдрами кислородных соединений вокруг части ионов алюминия, соединенных ребрами. Другая часть иона алюминия и кремния образует с кислородом тетраэдры. Это и обуславливает высокую огнеупорность (плавление муллита протекает при 1850°C), механическую прочность и химическую устойчивость муллита к кислотам и щелочам [4].

Тиазит $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — ромбической системы. Кристаллическая решетка его построена по типу псевдобрунита (Fe_2TiO_5). Параметры решетки Al_2TiO_6 , по Ямагучи, следующие: $a = 3,60$; $b = 9,63$; $c = 9,60$; $z = 4$; $\gamma = 3,63 \text{ г/см}^3$. В кристаллической решетке этого типа образуются вокруг ионов Ti^{4+} несколько деформированные октаэдры с расстоянием $\text{Ti} - \text{O}$ от 1,90 до 1,96 А. Эти октаэдры $[\text{TiO}_6]$ связаны с двумя противоположно лежа-

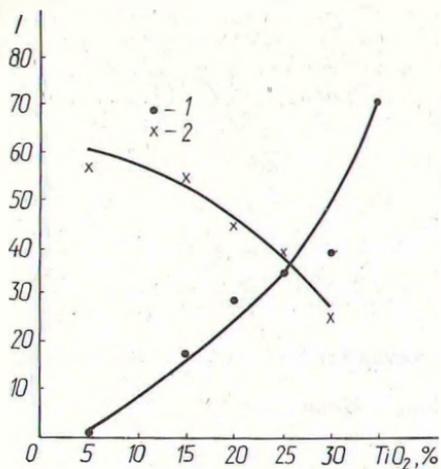


Рис. 2. Изменение интенсивности выделения кристаллических фаз в зависимости от содержания TiO_2 :
1 — тиалит, $d = 2.657 \text{ \AA}$; 2 — муллит, $d = 2.216 \text{ \AA}$.

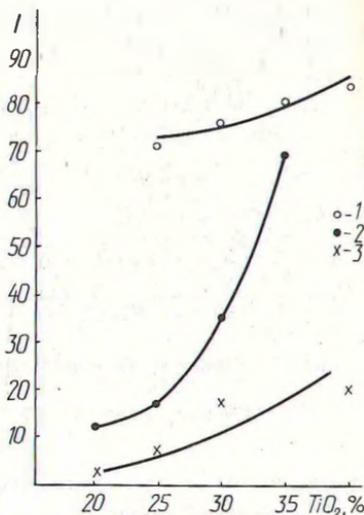


Рис. 3. Изменение интенсивности выделения тиалита в зависимости от температуры спекания:
 $T_{\text{обж}} = 1440 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (1); $1400 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (2); $1350 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (3). Тиалит $d = 2.659 \text{ \AA}$.

щами вершинами в цепь (по 001) [5]. Температура плавления Al_2TiO_5 $1890 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$; удельный вес $3,681 \text{ г/см}^3$; твердость, по Моосу, $7 \div 7,5$. Al_2TiO_5 обладает весьма малым $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ в интервале $0-800 \text{ }^\circ\text{C}$. Столь малый α определяет высокую термическую устойчивость Al_2TiO_5 .

При анализе полученных рентгенограмм образцов, обожженных при температуре $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, установлено некоторое несоответствие с диаграммой состояния системы $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, заключающееся в том, что в поле кристаллизации тиалита у образцов основной кристаллической фазой является муллит. Это, вероятно, можно объяснить недостаточной температурой обжига, необходимой для полной кристаллизации тиалита.

У образцов, обожженных при температуре $1440 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, основной кристаллической фазой является тиалит. На рентгенограммах образцов материалов с постоянным содержанием $SiO_2 - 30 \%$ хорошо прослеживаются увеличение относительного количества тиалита и уменьшение относительного количества муллита с повышением содержания TiO_2 и снижением Al_2O_3 (рис. 2). Об этом свидетельствует изменение относительной величины интенсивностей пиков с межплоскостным расстоянием $2,657$ (тиалит) и $2,216$ (муллит) на рентгенограммах образцов. Установлены максимальное количество титаната алюминия у образцов, лежащих в поле кристаллизации тиалита, и ослабление или отсутствие дифракционных пиков, характерных для титаната алюминия у образцов, которые лежат в поле кристаллизации муллита, что согласуется с диаграммой состояния системы.

Анализ результатов исследования показал, что температура обжига ока-

зывает большое влияние на процесс спекания, структуру, фазовый состав и физические свойства огнеупорных материалов. В частности, на рис. 3 показано изменение интенсивности выделения тиалита в зависимости от температуры спекания. Установлена возможность синтеза на основе системы $Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ с использованием обычных керамических технических материалов, содержащих в качестве основных кристаллических фаз тиалит и муллит, которые обеспечивают повышенные термомеханические свойства изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев, 1970, с. 238—239.
2. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса/Под ред. А.И. Августеняка. — М., 1971.
3. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М., 1967.
4. Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров. — М., 1972.
5. Бережной А.С., Гурько Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. — В сб. научных работ по химии и технологии силикатов. М., 1956, с. 217—232.

УДК 666.291

Г.Г. СКРИПКО, канд.техн.наук,
З.А. ДРОЗДОВА (БТИ)

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПИРОКСЕНОВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ ДИОПСИДА И АВГИТА

В настоящее время советскими и зарубежными учеными доказано, что принцип использования стойких кристаллических решеток в качестве акцептора для синтеза керамических пигментов является наиболее рациональным. Известны пигменты на основе кристаллических решеток циркона, граната, корунда, виллемита, шпинели [1,2]. Обширную группу порообразующих минералов составляют пироксены [3].

Основой для получения химически устойчивых керамических пигментов пироксенового ряда являются минералы, способные к изоморфным замещениям в своей решетке [4]. Такими минералами являются диопсид и авгит, которые обладают повышенными физико-химическими характеристиками и простой цепочечной структурой.

Структура диопсида и авгита предполагает, что в изоморфном замещении может участвовать большое число элементов (Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn и др.), что позволит получить пигменты с различной окраской. До сих пор синтез керамических пигментов на основе кристаллических решеток диопсида и авгита не проводился. Поэтому разработка пигментов пироксенового ряда представляет особый интерес, ибо позволит расширить ассортимент керамических пигментов с использованием недефицитных сырьевых материалов.

Синтез пигментов на основе кристаллической решетки диопсида производился в системе $CaO - MgO - SiO_2$, на основе титанавгита - в системе $CaO - TiO_2 - SiO_2$ методом твердофазовых реакций. Проводили частичное и полное эквимолекулярное замещение MgO и SiO_2 в диопсиде и TiO_2 и SiO_2 в авгите на красящие оксиды Cr, Co, Fe, Ni, Mn, V, а также исследовалось влияние