

1975, с. 118. 3. Будников П.П., Балкевич В.Л., Бережной А.С. Химическая технология керамики и огнеупоров. — М., 1972, с. 120—125. 4. Кингери У.Д. Введение в керамику. — М., 1967, с. 247—254. 5. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев, 1970, с. 382—390.

УДК 666.762

В.Н. САМУЙЛОВА, канд.техн.наук,  
Т.Н. ЮРКЕВИЧ (БТИ)

### ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Введение различных добавок является одним из наиболее простых и доступных методов снижения температуры спекания, улучшения качества огнеупоров.

Действие  $MgO$ ,  $CaO$  на глинистые массы подобно действию сильного плавня. Оксиды магния и кальция выступают как плавни благодаря образованию легкоплавких эвтектик с кремнеземом [1]. Аналогичное влияние оказывают оксиды  $BaO$ ,  $SrO$  [2].

Целью настоящего исследования является изучение влияния оксидов магния, кальция, стронция и бария на физико-химические свойства и структуру материалов системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ . Все указанные добавки вводились в количестве 2,5; 5; 7,5 % в исходные массы составов, находящихся в поле кристаллизации муллита и титаната алюминия. Образцы изготавливались методом полусухого прессования, влажность массы 10 %, давление прессования 12 МПа. Обжиг осуществлялся при температуре 1320 °С в течение 36 ч. Было исследовано влияние изменения количества  $MgO$  на водопоглощение, открытую пористость, кажущуюся плотность, коэффициент линейного термического расширения и структуру синтезированных материалов [3]. Как показали результаты исследования (рис. 1), введение  $MgO$  в опытные массы привело к увеличению значений водопоглощения образцов от 8,16 до 17,5 %.

Установлено, что у всех образцов водопоглощение увеличивается с повышением количества вводимой добавки  $MgO$  и достигает максимального значения при содержании 5 %  $MgO$ . Дальнейшее увеличение количества  $MgO$  до 7,5 % приводит к некоторому снижению водопоглощения, что, вероятно, связано с изменением количества жидкой фазы при спекании, и снижению значений ТКЛР до  $18,4-27,7 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

Кажущаяся плотность исследованных образцов изменяется в широких пределах — от 1,96 до  $2,33 \cdot 10^{-3}$  кг/м $^3$ , открытая пористость — от 19,6 до 35,6 %. Показатели плотности и пористости определяют значения водопоглощения.

Исследование температурного коэффициента линейного расширения показало (рис. 2), что значения ТКЛР резко повышаются при введении 2,5 %  $MgO$  и составляют  $36,8-51,4 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

Как показали результаты рентгенофазового анализа, все исследованные образцы полиминеральны, т.е. содержат несколько кри-

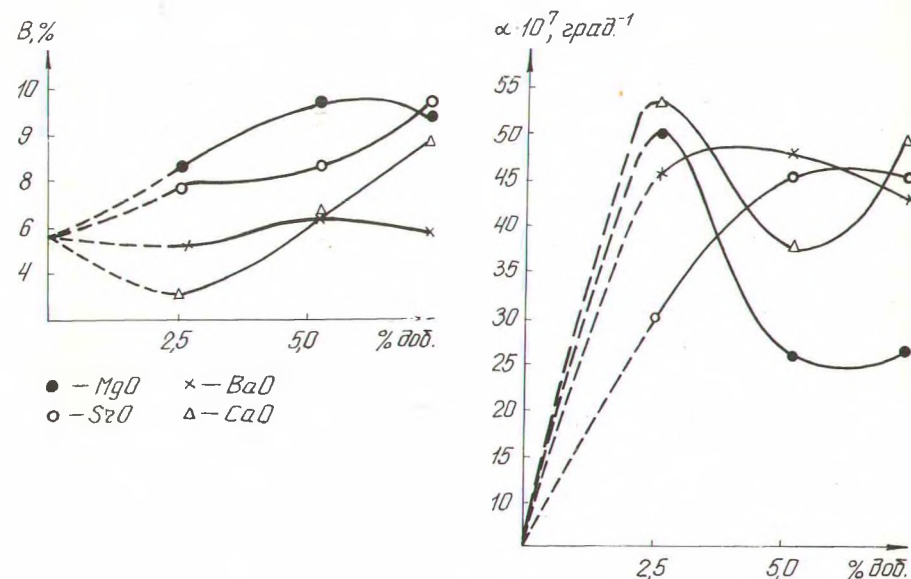


Рис. 1. Зависимость от количества вводимых добавок: а — водопоглощения; б — ТКЛР.

таллических фаз. Во всех образцах, независимо от количества добавки  $MgO$ , присутствует в качестве основной кристаллической фазы рутил  $TiO_2$  ( $d = 1,62; 1,68; 3,257$ ). Сопутствующими являются титалит  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  ( $d = 1,52; 1,60; 2,29$ ); муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ( $d = 1,48; 1,87; 2,189$ ); корунд  $Al_2O_3$  ( $d = 1,4; 1,74; 2,12$ ).

Кроме того, при содержании 5 %  $MgO$  появляются новые кристаллические фазы — энстатит  $MgSiO_2$  ( $d = 2,49; 2,86$ ) и кордиерит  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  ( $d = 3,03; 3,156$ ), образование которых приводит к снижению ТКЛР.

Увеличение количества  $MgO$  до 7,5 % приводит к увеличению относительного количества кордиерита и энстатита.

Кристаллическая фаза — титалит представлена в незначительных количествах, что, по-видимому, и влияет на изменение температурного коэффициента линейного расширения в сторону увеличения.

Изучено влияние  $CaO$  на водопоглощение (см. рис. 1). При введении  $CaO$  значения водопоглощения образцов уменьшаются по сравнению с данными опытных образцов, содержащих добавку

MgO. Причем наблюдается повышение водопоглощения с увеличением вводимого CaO. Минимальные значения водопоглощения (от 2,7 до 6,4 %) имеют образцы, содержащие 2,5 % CaO, максимальные (от 19,6 до 21,8 %) образцы — с 7,5 % CaO.

Можно предположить, что низкие значения водопоглощения обусловлены тем, что CaO, выступающий как плавень, благодаря образованию легкоплавких эвтектик, в частности с кремнеземом, обеспечивает полное спекание образцов.

Кажущаяся плотность образцов находится в широких пределах — от  $1,7 \cdot 10^{-3}$  до  $2,71 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость изменяется от 15,5 до 39,7 %.

Изучено влияние CaO на изменение термического коэффициента линейного расширения в зависимости от количества вводимой добавки (рис. 2). Установлено, что значения ТКЛР находятся в пределах от 38,5 до  $55,6 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Причем увеличение количества окиси кальция в образцах от 2,5 до 7,5 % приводит к незначительному увеличению значений ТКЛР. Максимальное значение ТКЛР наблюдается у образцов, содержащих в своем составе 7,5 % CaO и составляет  $55,6 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, при содержании 5 % CaO образцы обладают минимальным значением ТКЛР, равным  $38,5 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>.

Данные рентгенофазового анализа показали, что во всех образцах с добавкой CaO основной кристаллической фазой является рутил — TiO<sub>2</sub> (d = 1,67; 1,62; 3,257), а сопутствующими — тиалит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> (d = 1,60; 1,68), муллит — 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> (d = 1,67; 2,189; 2,49), корунд — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При увеличении количества CaO до 5 % появляются новые кристаллические фазы: геленит — Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (d = 1,76; 2,86; 3,219) и Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (d = 1,52; 1,917; 2,707), относительное количество которых увеличивается при введении 7,5 % CaO. Высокие значения ТКЛР можно, по-видимому, объяснить отсутствием кристаллических фаз, обладающих низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения, а небольшие количества образовавшегося тиалита не способны улучшить свойства материала.

Изучение влияния SrO на водопоглощение составов системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> (см. рис. 1) показало, что водопоглощение образцов изменяется в широких пределах от 6,5 до 17,8 % и зависит от количества вводимого оксида стронция. При увеличении содержания SrO от 2,5 до 5 % водопоглощение образцов уменьшается и достигает минимального значения — 6,5 %, при дальнейшем увеличении содержания SrO в составах водопоглощение образцов увеличивается до максимального значения, равного 17,8 %.

Кажущаяся плотность образцов изменяется от 1,94 до  $2,6 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость — от 16,2 до 35,1 % и определяют значения водопоглощения.

Установлено, что увеличение количества вводимого оксида

стронция мало влияет на изменение ТКЛР. Все образцы, содержащие в своем составе от 5 до 7,5 % SrO, имеют приблизительно равные значения ТКЛР, лежащие в пределах от 41,6 до  $48,6 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>.

Результаты рентгенофазового анализа позволили качественно и частично количественно определить фазовый состав полученных материалов.

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что все материалы полиминеральны. Основной кристаллической фазой в образцах всех составов с добавкой SrO является рутил TiO<sub>2</sub>, а сопутствующими фазами являются — муллит 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>, силиманит — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>, тиалит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub>, корунд — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено, что увеличение количества оксида стронция от 2,5 до 7,5 % в составах исследуемых образцов не приводит к каким-либо изменениям в фазовом составе кристаллических веществ.

Существует определенная зависимость значений водопоглощения от количества добавки BaO. Значения водопоглощения образцов уменьшаются при увеличении содержания оксида бария от 2,5 до 5 % и достигают минимальных значений 3,9 % (рис. 1). Дальнейшее увеличение количества BaO до 7,5 % приводит к незначительному увеличению водопоглощения. Уменьшение водопоглощения, вероятно, обусловлено интенсификацией процесса спекания как за счет образования большого количества жидкой фазы, так и за счет дальнейшего развития твердофазового механизма переноса вещества [4].

Кажущаяся плотность образцов изменяется в пределах от 20 до  $2,64 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость образцов изменяется от 10,02 до 33,18 %. Наибольшие значения кажущейся плотности и открытой пористости наблюдаются у образцов с содержанием BaO, равным 7,5 %, минимальными значениями кажущейся плотности и открытой пористости обладают образцы с содержанием BaO 5,0 %.

ТКЛР у образцов с добавкой BaO изменяется от 38,5 до  $53 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, причем минимальные значения ТКЛР имеют образцы с добавкой BaO, равной 7,5 % (рис. 2).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной кристаллической фазой для всех образцов, содержащих в своем составе добавку BaO в количествах от 2,5 до 7,5 %, является рутил — TiO<sub>2</sub>, а сопутствующими фазами являются тиалит — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub>, муллит — 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>, силиманит — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>, а также новые кристаллические фазы, которые образовались благодаря введению оксида бария, такие, как цельзиан — BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и титанат бария BaTiO<sub>2</sub>. Увеличение содержания BaO от 2,5 до 7,5 % в составах исследованных образцов не приводит к увеличению относительных количеств цельзиана и титаната бария. Выкристаллизация

остальных кристаллических фаз, таких, как муллит, тиалит, силиманит также не зависит от процентного содержания введенной добавки ВаО.

В результате проведенного исследования системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$  установлено, что введение оксидов магния, кальция, стронция и бария в количестве 2,5; 5; 7,5 % в исходные массы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$  приводит к увеличению водопоглощения, ТКЛР и зависит от количества вводимой добавки. Установлено, что минимальные значения водопоглощения наблюдаются у образцов, содержащих 7,5 % MgO, и составляют 8,5—10,1 %. Данные образцы обладают наибольшей плотностью  $2,3\text{—}2,32 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> и наименьшей открытой пористостью — 19,7—23 %.

Значения водопоглощения образцов уменьшаются при увеличении содержания ВаО от 2,5 до 5 % и достигают минимальных значений 3,9 %. ТКЛР у образцов с добавкой ВаО изменяется от 38,5 до  $53 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, причем минимальные значения ТКЛР имеют образцы с добавкой ВаО, равной 7,5 %.

При введении оксида стронция от 2,5 до 5 % водопоглощение образцов уменьшается и достигает минимального значения 6,5 %, при увеличении SrO в составах до 7,5 %, водопоглощение образцов увеличивается до максимального значения, равного 17,8 %.

Введение оксида кальция в исходные массы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$  приводит к уменьшению значений водопоглощения до 2,7—6,4 % при содержании СаО, равном 2,5 %. Максимальные значения водопоглощения характерны для образцов, содержащих 7,5 % СаО, и составляют от 19,6 до 21,8 %. Значения ТКЛР находятся в пределах от 38,5 до  $55,6 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> (рис. 2).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что у опытных масс системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$  с добавками оксидов кальция, магния, стронция и бария основной кристаллической фазой является рутил ( $\text{TiO}_2$ ), сопутствующими фазами являются тиалит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ), муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), корунд ( $\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3$ ), геленит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), силиманит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), цельзиан ( $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ) и титанат бария ( $\text{BaTiO}_2$ ), относительное количество которых зависит от вида и процентного содержания добавки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Августиник А.И. Керамика. — Л., 1975, с. 118.
2. Палацкий А. Техническая керамика. — М.—Л., 1959, с. 50—118.
3. Августиник А.И. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса. — М., 1971, с. 107.
4. Кингери У.Д. Введение в керамику. — М., 1967, с. 247—254.