

являются линии, характеризующие незначительные количества СаО (2,40; 2,69; 2,77 Å), и линии, характерные для  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S (3,82; 2,69 Å),  $\gamma'$ -C<sub>2</sub>S (2,88; 2,69 Å),  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S (3,03 Å) [3].

На основании рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что двух-, трех- и четырехкомпонентные сырьевые смеси, в состав которых вводилась зола горючих сланцев, спекаются при 1350 °С. Это на 100 ° ниже температуры спекания шлама Волковско-го цементного завода. При этом в продукте обжига образуются, как и в обычных сырьевых смесях, основные клинкерные минералы.

Таким образом, зола горючих сланцев Белоруссии может входить как компонент в состав сырьевой смеси для получения клинкера. Ее использование дает возможность повысить производительность вращающихся печей, снизить расход топлива, следовательно, себестоимость клинкера и полученного на его основе цемента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г о л ь д ш т е й н Л.Я., Ш т е й е р т Н.П. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента. — Л., 1977, с. 240.
2. К л о ч к о в Л.В., С м и р н о в а Л.В., С у д а к а с Л.Г. Рентгеновские данные о различиях алита в промышленных клинкерах. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1980, 16, № 7, с. 1248—1250.
3. Б о й к о в а А.И. Химия, кристаллохимия и физическая химия минералов клинкера и цементного камня. — Цемент, 1980, № 12, с. 6—9.

УДК 666.762

Н.М. БОБКОВА, д-р техн. наук,  
Е.М. ДЯТЛОВА, канд. техн. наук,  
Т.Н. ЮРКЕВИЧ, Е.В. ШПАК (БТИ)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

В результате исследования широкой области составов тройной системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  были получены огнеупорные материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения и высокой термостойкостью, что обусловлено наличием в них кристаллических фаз муллита и тиалита. С целью изучения влияния температуры спекания на свойства, структуру и фазовый состав материала образцы оптимального состава № 22, который выбран на основании данных табл. 1, обжигались в интервале температур 1000—1500 °С через каждые 50 °С.

Образцы для изучения свойств материала изготавливались методом полусухого прессования из масс влажностью 8—10 % при давлении 10—12 МПа. Образцы сушились на воздухе и в сушильном

Табл. 1. Составы и свойства материалов, полученных на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Но- мер об- разца	Химический состав, мас. дол., %			Свойства полученных материалов			
	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	кажущаяся плотность $\times 10^{-3}$ $кг/м^3$	водо- погло- щение, %	откры- тая по- рис- тость, %	темпера- турный коэф- фициент линейно- го рас- ширения, $\times 10^7$ град $^{-1}$
7	40	25	35	2500	1,9	4,75	21,4
8	40	20	40	2170	10,8	23,4	12,9
12	35	25	40	2360	9,6	22,6	16,9
22	35	35	30	3100	7,8	24,2	11,6
23	35	30	35	2480	6,6	16,3	15,2
24	30	40	30	2580	6,9	17,8	17,3
25	30	35	35	2360	10,4	24,5	21,5
26	30	30	40	2210	12,8	28,3	20,8
27	25	40	35	2400	11,4	27,3	19,4
28	25	35	40	2150	16,9	36,3	23,4

шкафу при 90–105 °С, затем обжигались в силитовой печи с выдержкой 1 ч при максимальной температуре. Их свойства изучались по стандартным методикам [1].

Установлено, что с увеличением температуры спекания образцов водопоглощение их уменьшается и достигает минимального значения 6,6 % при температуре 1500 °С. Это свидетельствует о более высокой степени спекания материала.

Уменьшение водопоглощения, как видно из данных рис. 1, связано с интенсификацией процесса спекания как за счет образования большого количества жидкой фазы, так и за счет дальнейшего развития твердофазового механизма переноса вещества [2].

Появление жидкой фазы при спекании обусловлено присутствием примесных оксидов в природном сырье ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ), которые образуют легкоплавкие эвтектики с основными компонентами массы.

При температуре 1000 °С материал характеризуется незначительным содержанием жидкой фазы и большим количеством кристаллической составляющей, которая представлена в основном исходными компонентами – рутилом, глиноземом, а также дегидратированным глинистым веществом. Это и объясняет относительно высокое значение водопоглощения.

Самые низкие значения водопоглощения достигаются у образцов, обожженных при 1450–1500 °С, что обусловлено значительным увеличением количества жидкой фазы при повышении температуры и дальнейшим развитием диффузионных процессов в твердой фазе.

При жидкофазном спекании между близко расположенными тонкодисперсными глинистыми частицами образуется прослойка смачивающей жидкости, которая представлена легкоплавкими оксидами природного сырья. Под действием силы поверхностного натяжения тонкодисперсные глинистые частицы начинают перемещаться и сдвигаться. При этом имеет место химическое взаимодействие, т.е. растворение твердой фазы в расплаве. Наряду с физи-

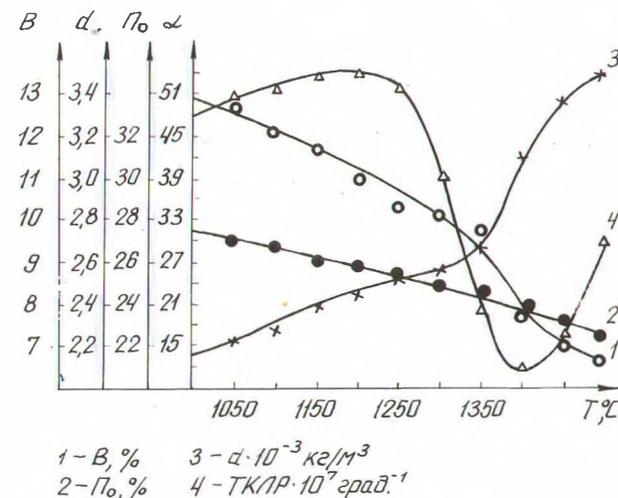


Рис. 1. Зависимость свойств опытных образцов от температуры спекания: 1 - V, %; 2 -  $d \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>; 3 -  $P_0$ , %; 4 -  $\alpha \cdot 10^7$  град<sup>-1</sup>.

ко-химическими процессами в жидкой фазе получает развитие диффузионный механизм переноса вещества между кристаллами. При спекании параметры кристаллической решетки  $Al_2O_3$  изменяются, а ионы  $Al^{3+}$  замещаются ионами  $Ti^{4+}$ . Это вызывает образование дефектов структуры кристаллической решетки  $\alpha-Al_2O_3$  в виде "дыр" или мигрирующих в междуузлия атомов. Стабильность дефектов приводит к интенсивному взаимодействию  $\alpha-Al_2O_3$  и  $TiO_2$ . Образование тиалита распространяется от контактных участков и границ зерен к их центрам. При увеличении температуры спекания до 1400 и 1450 °С завершается образование нового вещества -  $Al_2TiO_5$ ; происходит "залечивание" дефектов структуры, заполнение "вакансий" в узлах кристаллической решетки. Скорость диффузионных процессов постепенно убывает [3].

Совокупность указанных процессов обеспечивает усадку и уплотнение материала, уменьшение пористости и водопоглощения.

Открытая пористость лежит в пределах 31,3–22,6 %, кажущаяся плотность образцов - 2,16–3,42 · 10<sup>-3</sup> кг/м<sup>3</sup>. Наибольшую плотность имеют образцы с водопоглощением 6,6–7,5 % при температу-

ре спекания 1450–1500 °С (см. рис. 1). Увеличение плотности материала связано как с уменьшением его общей пористости, так и с выделением высокоплотной кристаллической фазы тиалита ( $d = 3,71 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) [4].

Результаты измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) опытных образцов позволили установить, что его значения сначала увеличиваются с повышением температуры спекания от 1000 до 1200 °С, затем уменьшаются и достигают минимального значения при 1400 °С. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1500 °С вызывает рост ТКЛР образцов. Такая сложная зависимость ТКЛР от температуры спекания обусловлена сложными фазовыми превращениями в материале.

Высокие значения ТКЛР при температурах спекания 1000–1200 °С обусловлены тем, что преобладающими фазами при этих температурах в материале, согласно РФА, являются рутил, а также кварц, обладающие высоким термическим расширением. Снижение ТКЛР с увеличением температуры спекания можно объяснить выделением новых кристаллических фаз тиалита и муллита, а также уменьшением содержания рутила, корунда, кварца, которые расходуются на образование первых. Так, при температуре спекания 1400 °С ТКЛР материалов  $11,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . Однако дальнейшее повышение температуры спекания до 1500 °С не приводит к снижению ТКЛР материала. Образцы, обожженные при указанной температуре, имеют ТКЛР, равный  $32,1 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ .

Самые низкие значения ТКЛР материалов обусловлены значительным количеством тиалита, имеющего ТКЛР  $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  и содержащегося в материале при температуре спекания 1400 °С.

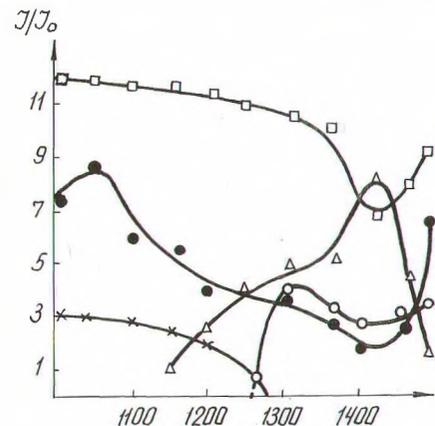


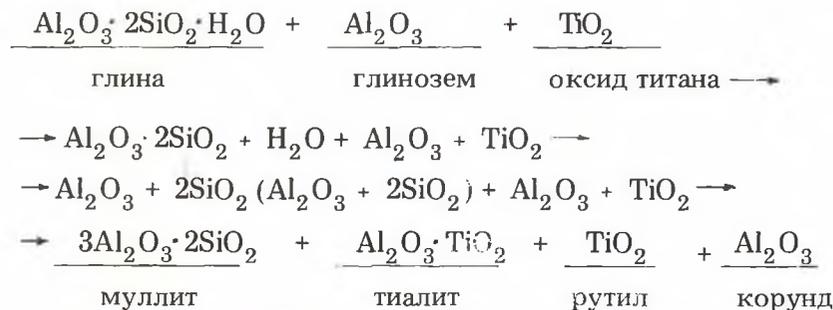
Рис. 2. Последовательность выделения кристаллических фаз в материале в зависимости от температуры спекания:  
x — корунд; Δ — титанат алюминия;  
□ — рутил; ● — кварц; ○ — муллит.

Более подробно изучить процессы, происходящие в материале при увеличении температуры спекания от 1000 до 1500 °С, удалось благодаря данным РФА.

В материале, спеченном при 1000, 1050, 1100 °С, основными кристаллическими фазами являются кварц —  $\text{SiO}_2$  ( $d = 3,37$ ), рутил —  $\text{TiO}_2$  ( $d = 3,24$ ;  $2,48$ ;  $1,68$ ) и корунд —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 2,55$ ;  $2,08$ ). При температуре спекания 1150 °С в материале в незначительном количестве появляются кристаллический тиалит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  ( $d = 3,37$ ;  $2,66$ ;  $1,604$ ), а при температуре спекания 1250 °С — муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $d = 2,18$ ;  $3,39$ ;  $2,49$ ); при этом резко снижается количество

рутила и корунда, так как они расходуются на образование тиалита, а также количество кварца, расходующегося на образование муллита (рис. 2).

Исследование образцов с помощью рентгенофазового анализа позволило предположить характер взаимодействия между исходными компонентами и последовательность выделения кристаллических фаз:



Дальнейшее увеличение температуры спекания образцов от 1350 до 1450 °С приводит к более полному выделению тиалита и муллита, которые являются основными кристаллическими фазами в спеченном материале. Интенсивность основных пиков тиалита 2,66 и 3,37 Å неуклонно возрастает в интервале температур 1350–1400 °С, а рутила 3,24 Å и корунда 2,08 Å — резко снижается. Согласно данным РФА, температурный интервал максимального выделения тиалита невелик и составляет около 100 °С. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1500 °С приводит к уменьшению количества тиалита и перераспределению других кристаллических фаз — рутила, муллита, корунда. При этом увеличивается количество жидкой фазы, интенсифицируется процесс растворения кристаллических фаз в расплаве. Согласно данным [5], образующийся тиалит или твердые растворы на его основе нестабильны в температурном интервале 1450–1500 °С, и реакция может протекать в обратном направлении, т.е. с разложением  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  на исходные оксиды. Одновременно при охлаждении из жидкой фазы выделяются рутил и муллит.

Таким образом, установлено, что оптимальной для синтеза материала с заданными свойствами является температура 1400 °С. При этом требуемые кристаллические фазы выделяются в максимальном количестве, имеют стабилизированную структуру и высокие физико-механические свойства. Так, значения водопоглощения материала, спеченного при температуре 1400 °С, находятся в пределах 6,6–7,5 %, ТКЛР —  $11,6 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Августиник А.И. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса. — М., 1971, с. 7. 2. Августиник А.И. Керамика. — М.,

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<sup>-1</sup>.

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