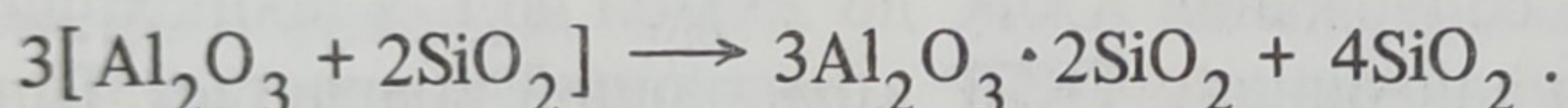


## ВЛИЯНИЕ ПЛАВНЕЙ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ\*

Плавни оказывают значительное влияние на степень спекания черепка, а следовательно, и на качество изделий. Керамика, спеченная до водопоглощения 4—5 %, обладает стойкостью к воздействию атмосферных условий и агрессивных сред. В ней отсутствуют процессы миграции растворимых солей на поверхность и образование выцветов. Изделия обладают высокой механической прочностью благодаря наличию кристаллов муллита или других кристаллических фаз, образованных из расплава.

Количество кристаллических фаз, определяющих свойства изделия, зависит от химического состава и строения стекловидной фазы. Вопросам влияния стеклофазы на свойства изделий посвящен ряд работ [1—3]. Процесс образования муллита и превращения кристобалита в тридимит обеспечивает стекловидная фаза, обладающая определенными физико-химическими свойствами. Содержание кристобалита в твердой фазе оказывает отрицательное влияние на термостойкость. Поэтому важно учесть добавки, которые бы притормозили процесс образования кристобалита.

При температуре 1100 °С образуется муллит из метакаолинита:



Выделяющийся в процессе муллитизации аморфный кремнезем кристаллизуется и превращается в кристобалит. Как известно [4], добавки щелочных оксидов снижают температуру образования жидкой фазы. При этом ее количество возрастает. Выделившийся аморфный кремнезем вступает в реакцию с раствором щелочей и образует силикатное стекло. Тем самым снижается количество кристобалита. С увеличением концентрации щелочей в расплаве наблюдается изменение координации иона  $\text{Al}^{+3}$ . Он переходит из шестерной в четвертую координацию. Увеличивается число связей  $\text{Si—O—Al}$ , которые также замедляют или приостанавливают процесс превращения кремнезема в кристобалит.

Керамические изделия, изготовленные на основе местных глин месторождений "Заря" (Гомельская обл.), "Городное" (Брестская обл.), "Гайдуковка" (Минская обл.), "Секеровщина" (Витебская обл.), обладают высоким водопоглощением, недостаточной прочностью, термостойкостью и водопроницаемостью.

Для придания изделиям положительных свойств и снижения температуры обжига исследовались различные плавни: нефелин-сиенит, стеклобой, гранитный отсев, NaOH.

Количество стеклофазы, ее вязкость в зависимости от температуры можно качественно определить по огнеупорности керамической массы. Огнеупор-

\*Работа выполнялась при участии канд.техн.наук И.В.Пища.

Влияние плавней на огнеупорность

Таблица 1

Материалы, % по массе	Огнеупорность эксплуатационная, °С	Огнеупорность расчетная, °С
Глина "Гайдуковка", 100 %	1175	1164,5
То же, 80 % (стеклобой 20 %)	1150	1113
" 80 % (гранитный отсев 20 %)	1210	1122
Глина "Гайдуковка", 80 % (нефелин-сиенит 20 %)	1205	1177
То же, 80 % (NaOH 20 %)	—	650

Таблица 2

Матрица планирования и результаты опытов

Индекс	Состав переменных в кодированных единицах, доли ед.			Состав композиции, % по массе			Результат	
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R <sub>сж</sub> , МПа	w, %
γ <sub>1</sub>	1	0	0	100	0	0	47,4	15,5
γ <sub>2</sub>	0	1	0	70	30	0	56,6	11,5
γ <sub>3</sub>	0	0	1	80	0	20	13,6	14,0
γ <sub>1 2 2</sub>	0,333	0,667	0	80	20	0	60,2	14,2
γ <sub>1 3 3</sub>	0,333	0	0,667	36,7	0	13,34	42,9	5,9
γ <sub>2 3 3</sub>	0	0,333	0,667	76,7	10	13,34	22,1	3,7
γ <sub>1 1 2</sub>	0,667	0,333	0	90	10	0	43,4	14,6
γ <sub>1 1 3</sub>	0,667	0	0,333	93,34	0	6,66	33,1	14,6
γ <sub>2 2 3</sub>	0	0,667	0,333	73,34	20	6,66	64,8	8,8
γ <sub>1 2 3</sub>	0,333	0,333	0,333	83,34	10	6,66	57,9	11,3
K <sub>1</sub>	0	0,75	0,25	71	25	4	45,9	8,2
K <sub>2</sub>	0,083	0,667	0,25	76	20	4	59,2	7,2

Таблица 3

Коэффициенты уравнений регрессии

Свойства системы	β <sub>1</sub>	β <sub>2</sub>	β <sub>3</sub>	β <sub>12</sub>	β <sub>13</sub>	β <sub>23</sub>	γ <sub>12</sub>	γ <sub>13</sub>	γ <sub>23</sub>	β <sub>123</sub>
R <sub>сж</sub> , МПа	474	556	136	-9	337,5	167	-927	-1422	1915	2936
w, %	15,5	11,5	14,0	4,27	-20	29,2	-5,6	55,4	40,2	200

ность определялась методом пирометрических конусов [5], а также расчетным методом по валовому химическому составу [6]. Результаты приведены в табл. 1.

Из данных таблицы можно заключить, что практически ни один из применяемых ныне плавней не в состоянии существенно снизить температуру обжига и увеличить количество жидкой фазы. Исключение составляет NaOH. Но

практическое использование его влечет большие расходы сырья и повышение трудоемкости технологии.

Достигнуть значительного эффекта можно, лишь используя комплексные многокомпонентные добавки. Так, применяемый нами стеклобой содержал незначительное количество щелочей (не более 15 % по массе). Поэтому оказать положительное влияние на формирование твердой фазы муллита и снижение содержания кристобалита такой стеклобой не может. Необходима добавка щелочей.

Для изучения одновременного влияния щелочи и стеклобой применен метод планирования эксперимента с использованием диаграмм "состав—свойство" [7].

В качестве контрольных переменных приняты: процентное содержание глины "Гайдуковка" —  $X_1$ , стеклобой —  $X_2$ , NaOH —  $X_3$ . Свойства системы изучены в следующих реальных пределах:  $X_1 - 70 \div 100$ ;  $X_2 - 0 \div 30$ ;  $X_3 - 0 \div 20$ .

В качестве свойств системы, подлежащих оптимизации, приняты прочность образцов при сжатии ( $R_{сж}$ ) и водопоглощение ( $w$ ). Реализована матрица планирования (план Шеффе) для получения третьей степени функции отклика (табл. 2).

На основании экспериментальных данных было получено уравнение регрессии:

$$\eta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} Z_1 Z_2 + \beta_{13} Z_1 Z_3 + \beta_{23} Z_2 Z_3 + \\ + \gamma_{12} Z_1 Z_2 (Z_1 - Z_2) + \gamma_{13} Z_1 Z_3 (Z_1 - Z_3) + \gamma_{23} Z_2 Z_3 (Z_2 - Z_3) + \\ + \beta_{123} Z_1 Z_2 Z_3 .$$

Результаты расчета коэффициентов приведены в табл. 3.

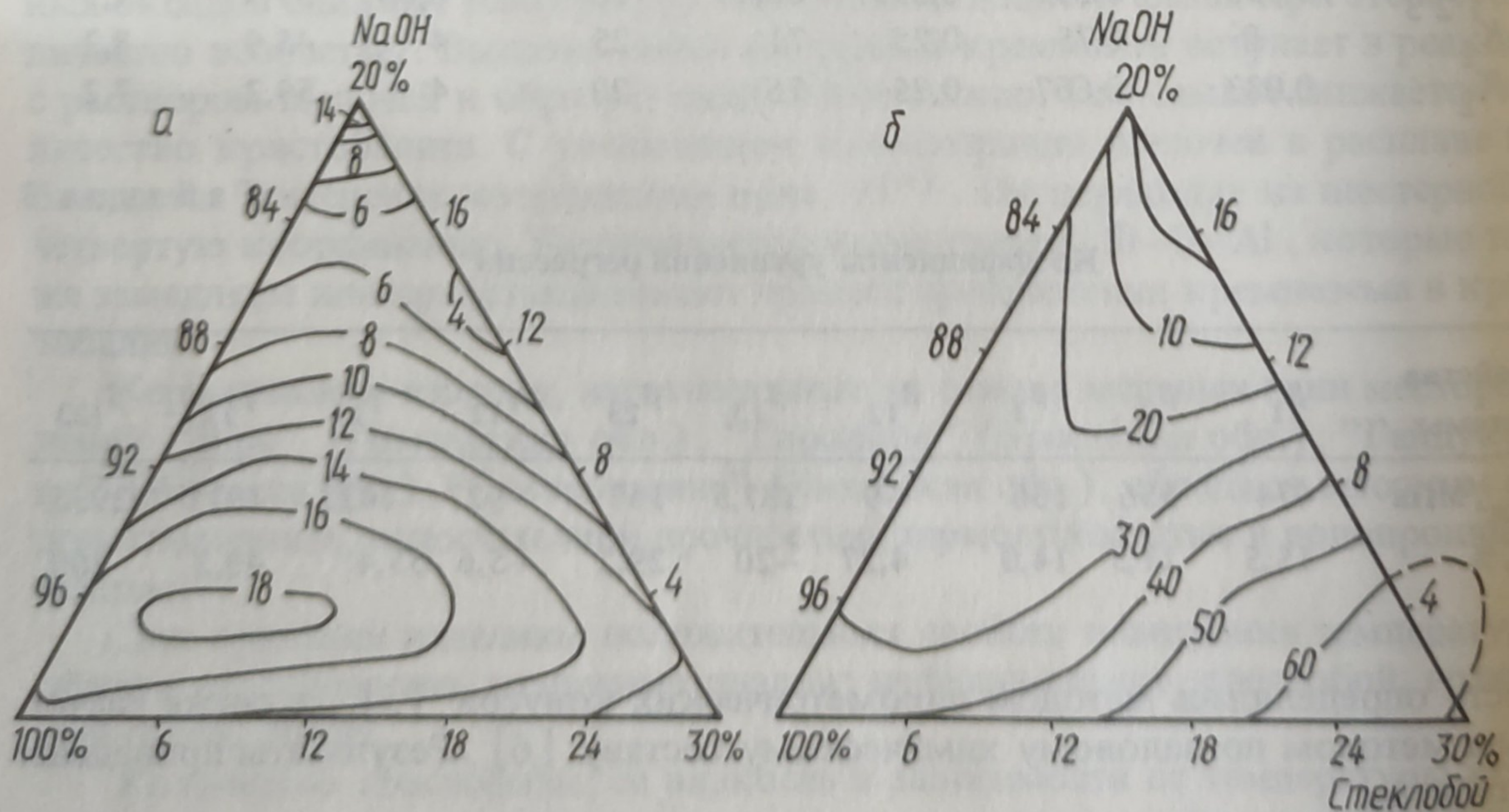


Рис. 1. Влияние плавней на водопоглощение и механическую прочность керамических изделий (месторождение "Гайдуковка"). Диаграммы: а — "состав—водопоглощение"; б — "состав—прочность".

Проверка воспроизводимости опытов вычислялась по критерию Кохрена  $G$ . Погрешность эксперимента рассчитана через дисперсию среднего значения. Значения коэффициентов определены с помощью критерия Стьюдента. Адекватность уравнений установлена критерием Фишера  $F$ .

Результаты эксперимента приведены на рис. 1. Оптимальной является область составов, содержащая 25 % стеклобоя и 4 % NaOH на основе глины "Гайдуковка" при температуре обжига 900 °С.

Для указанной области осуществлялся предварительный синтез легкоплавких композиций с использованием щелочесодержащих отходов. Синтезированный плавень позволяет получать образцы с механической прочностью при сжатии 70,0–80,0 МПа, водопоглощением 10,0 % при температуре обжига от 850 до 900 °С.

Таким образом, поиск новых многощелочных стекол даст возможность не только снизить температуру обжига керамического материала, но и придать ему ряд положительных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К у к о л е в Г.В., М и х а й л о в К.А. К вопросу о процессах спекания различных трехкомпонентных диаграмм состояния смесей, богатых глиноземом и кремнеземом. – Сборник трудов УНИИО, вып. 6. М., 1962, с. 81–95.
2. К а й н а р с к и й И.С., О р л о в а И.Г. Роль жидкой фазы в превращениях кварца при нагревании. – Сборник трудов УНИИО, вып. 3. М., 1960, с. 82–106.
3. Н а з а р е н к о М.Ф. О механизме минерализующего влияния добавок на процесс муллитизации: – Вестник АН КазССР, т.177, № 12, 1959, с. 78–87.
4. П а в л о в В.Ф., М и т р о х и н В.С. Влияние состава и строения жидкой фазы керамических масс на формирование структуры изделий из них при обжиге. – Сборник трудов НИИСтройкерамики, вып. 42. М., 1977, с. 123–138.
5. ГОСТ 4069–69. Изделия и материалы огнеупорные. Метод определения огнеупорности.
6. Д у д а р е в И.Г., Д у д а р е в Ю.Г. Расчеты по технологии керамики. – М., 1973, с. 51.
7. Новые идеи в планировании эксперимента/Под ред. В.В. Н а л и м о в а. – М., 1969, с. 191–208.