

ПЛИТКИ ДЛЯ ПОЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИН РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

И. А. Левицкий, С. А. Гайлевич, Е. М. Дятлова

Белорусский государственный технологический университет

Синтез керамических масс в производстве плиток для полов остается актуальной задачей.

Цель настоящей работы — разработать составы масс на основе полиминерального глинистого сырья Республики Беларусь и флюсующих добавок. Были исследованы легкоплавкая глина месторождения “Лукомль” (Витебская обл.), тугоплавкие глины месторождений “Городное” (Брестская обл.) и “Городок” (Гомельская обл.). В качестве флюсующих добавок были изучены нефелиновый концентрат, перлит, стеклобой, ваграночный металлургический шлак.

Химический состав и другие характеристики сырьевых материалов приведены в табл. 1.

Глина месторождения “Лукомль” является неспекающейся и легкоплавкой. Ее минералогический состав представлен каолинитом и монтмориллонитом, присутствуют кварц, примеси вермикулита, кальцита, известняка, гидрогетита, гетита и др. Глина среднепластичная (число пластичности 16–20). Коэффициент чувствительности к сушке 0,95–1,07 (среднечувствительная), интервал спекшегося состояния — 50–80°C. Глина сильно вскипает от воздействия соляной кислоты и содержит карбонатные включения в количестве 1,5–5,1% (здесь и далее массовое содержание). Глинистое сырье имеет огнеупорность 1250°C, по содержанию Al_2O_3 относится к полукислому, характеризуется высоким содержанием красящих оксидов. По содер-

жанию тонкодисперсных фракций его можно отнести к среднедисперсному.

Глина месторождения “Городное” представлена плотными, пестроцветными, не вскипающими от действия соляной кислоты разностями. В минералогический состав глины входят каолинит, монтмориллонит и иллит. Примесными минералами являются кварц и гетит.

Огнеупорность сырья составляет 1410°C, интервал спекшегося состояния — 180–200°C. Глина высокопластичная (число пластичности 21,9–39,0). Коэффициент чувствительности сырья к сушке 2,04. По содержанию Al_2O_3 глина относится к полукислым с высоким содержанием красящих оксидов, по дисперсности — к среднедисперсному сырью.

Глина месторождения “Городок” залегает послойно, три ее слоя характеризуются различиями в составе и свойствах. Были исследованы первый и второй слои месторождения, сырье которых широко используется в производстве канализационных труб, керамического кирпича и облицовочных плиток.

Глина первого слоя является тугоплавкой, неспекающейся с огнеупорностью 1350°C, по минералогическому составу относится к монтмориллонитовой с примесью каолинита и кварца.

Второй слой представлен каолинитом и монтмориллонитом с преобладанием последнего. В качестве примесных минералов в обоих слоях присутствуют

Таблица 1

Материал	Массовое содержание, %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.	кварца	гумусовых веществ	частиц размером менее 1 мкм
Глина месторождения:													
“Лукомль”	50,58	17,67	0,92	7,44	5,46	2,90	—	4,49	0,68	9,85	25,70	0,63	58,70
“Городное”	66,99	16,00	0,51	7,20	0,71	0,40	Следы	0,08	0,49	7,62	35,90	0,47	59,40
“Городок” (первый слой)	72,53	13,39	0,07	5,59	0,70	0,70	—	1,18	1,10	4,74	30,50	0,52	41,40
“Городок” (второй слой)	70,47	16,08	0,05	3,99	0,76	0,62	—	2,07	1,00	4,96	34,20	0,76	44,60
Стеклобой (гарный)	71,97	2,85	0,09	0,25	6,65	3,22	—	—	14,86	—	—	—	—
Кольский нефелиновый концентрат	44,37	29,66	0,07	3,30	2,20	0,43	—	7,67	11,94	0,36	—	0,13	—
Арагацкий перлит	71,06	15,02	—	0,70	0,70	0,42	Следы	4,89	3,27	3,40	—	0,06	—
Металлургический ваграночный шлак	46,93	9,45	0,49	10,69	26,47	4,52	0,62	0,40	0,30	0,13	—	—	—

кварц, пиррофиллит, гетит, полевые шпаты. Число пластичности глин первого слоя составляет 19 – 20,8, второго — 25 – 30,5, и сырье относится соответственно к средне- и высокопластичному. Коэффициент чувствительности глин к сушке первого и второго слоев 2,97 и 4,26, т.е. глины высокочувствительны к сушке. Огнеупорность глин первого слоя 1350°C, второго — 1400°C, от воздействия соляной кислоты сырье не вскипает. По гранулометрическому составу оно относится к среднedisперсному. Интервал спекшегося состояния глин первого слоя составляет 50 – 60°C, второго — 200 – 250°C. По наличию красящих оксидов сырье относится к глинам с высоким их содержанием, по содержанию Al_2O_3 — к кислым (первый слой) и полукислым (второй слой) разностям.

Металлургический ваграночный шлак является отходом производства Минского тракторного завода. По структуре шлак представляет собой стеклокристаллический материал. Рентгенофазовым анализом установлено, что основные кристаллические фазы шлака — кварц и небольшое количество мелилита — твердого раствора окерманита $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ с геленитом $Ca_2Al[AlSiO_7]$, а также псевдоволластонита $\alpha-CaSiO_3$. Термический анализ показал, что шлак термоинертен до 670 – 680°C. После этого наблюдается экзотермический эффект, который вызван кристаллизацией значительного количества мелилита из расплава. Второй экзотермический эффект отмечается при температуре 1200°C и выше и обусловлен постепенным полиморфным превращением псевдоволластонита в волластонит $\beta-CaSiO_3$ и другими фазовыми превращениями.

Известно, что для получения низкотемпературных быстроспекающихся масс на основе легкоплавких глин различного минералогического состава необходимо, чтобы сумма оксидов типа $R_2O + RO + Fe_2O_3$ достигала примерно 15% при сумме $R_2O + RO$ не менее 10% [1]. Наиболее пригодными для этих целей признаны каолинитовые, каолинито-гидрослюдистые, а также каолинито-монтмориллонитовые глины. Для последнего типа глин наилучшая спекаемость обеспечивается при соотношении в них каолинита и монтмориллонита от 4 до 7 [1].

С этой целью для получения плиток в качестве основы выбрана легкоплавкая неспекающаяся глина месторождения “Лукомль”. Для расширения интервала спекания масс предусматривалось введение тугоплавких глин указанных месторождений в количестве 10 – 30%, для повышения спекаемости масс — 20 – 35% плавней. Плавни использовались индивидуально и в виде комплексных сочетаний друг с другом в соотношении 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1.

Глины месторождения “Городок” вводили в массы в виде смеси первого и второго слоев в соотношении 2 : 1, а также только разновидностью второго слоя в связи с низким интервалом спекшегося состояния глинистого сырья первого слоя.

Опытные массы готовили мокрым помолом составляющих до тонины, обеспечивающей остаток 2 – 2,5%

на сетке № 0063К. Полученные массы обезвоживали и готовили пресс-порошок следующего гранулометрического состава (содержание фракции, %): более 1 мм — 3,5 – 6,5; 1 – 0,5 мм — 20 – 22; 0,5 – 0,25 мм — 33,0 – 38,0; менее 0,25 мм — остальное. Влажность порошка составляла 6 – 8%.

Из приготовленных пресс-порошков были отпрессованы плитки для полов при первичном давлении 3,0 – 4,0 и вторичном — 10,5 – 11,0 МПа. Плитки сушили в роликовой сушилке в течение 20 мин при максимальной температуре 180°C. Обжиг осуществляли на конвейерной линии и в лабораторной печи при температуре 950 – 1100°C в течение 70 – 90 мин.

Результаты определения водопоглощения плиток показали существенную разницу в степени спекания масс и качестве полученных образцов.

У плиточных масс, содержащих индивидуальные плавни, степень спекания более низкая, наблюдаются деформация и коробление плиток при температуре $1080 \pm 20^\circ C$, обусловленная укороченным интервалом обжига, особенно в случае использования нефелинового концентрата и стеклобой. Флюсующие добавки по степени снижения водопоглощения исследуемых масс располагаются в следующей последовательности: ваграночный шлак → перлит → стеклобой → нефелиновый концентрат. Так, водопоглощение плиток из масс с 30% нефелинового концентрата при температуре 1050°C составляет 9,2%, при 1100°C — 7,2%; для этого же количества ваграночного шлака, введенного в состав аналогичной массы, водопоглощение равняется соответственно 13,4 и 9,2%. Проведенные исследования показывают, что при использовании комплексных плавней наиболее существенное влияние на спекаемость масс имеют сочетания нефелиновый концентрат : стеклобой в соотношении 1 : 1, металлургический шлак : стеклобой (нефелин-сиенит) в соотношении 1 : 2.

Оптимальные составы масс содержат глину месторождения “Лукомль” с добавками 20 – 25% глины месторождения “Городок” и 30% комплексного плавня из нефелинового концентрата и стеклобоя (серия ГР-1) или эти же глины с добавками 30% комплексного плавня, содержащего металлургический шлак и стеклобой (серия ГР-2). Положительные результаты получены также при использовании глины месторождения “Лукомль” с указанной смесью слоев глины месторождения “Городок” или ее второго слоя. Последние вводили в количестве 20 – 25% в сочетании с 30% комплексного плавня, содержащего нефелиновый концентрат и стеклобой в соотношении 1 : 1 (серия ГК-1), или эти же глины с 30% комплексного плавня из металлургического шлака и стеклобоя в соотношении 1 : 2 (серия ГК-2).

Характеристики плиток оптимальных составов, обожженных при температуре $1100 \pm 20^\circ C$, приведены в табл. 2. Как видно, синтезированные массы обеспечивают получение качественных изделий, отвечающих

требованиям действующей нормативно-технической документации.

Исследования процесса спекания масс плиток для полов позволили сделать некоторые выводы.

Известно, что при жидкостном спекании плиточных масс при скоростных режимах обжига определяющую роль играют состав и строение образующегося расплава. Состав его должен обеспечивать спекание при температуре не выше 1100°C и необходимый интервал температуры обжига. Для исследованных масс, содержащих один плавень, спекаемость значительно слабее, чем у масс с комплексным плавнем в указанном ряду, что связано с особенностями химического состава флюсующих добавок. Увеличенное содержание R_2O при одновременной комбинации двух щелочей ($Na_2O + K_2O$) оказывает прямое влияние на процессы спекания, интенсифицируя их. Однако для масс со значительным содержанием глины месторождения "Лукомль" эта закономерность менее заметна. Здесь более существенно, очевидно, строение глинистой составляющей, содержащей значительное количество щелочных оксидов. Эти оксиды, входящие в состав кристаллической решетки глинистых минералов, действуют на процессы спекания более эффективно, чем щелочные оксиды, вводимые плавнями. Это обусловлено более крупными частицами вводимых плавней и меньшей контактной поверхностью при спекании.

Влияние комплексного плавня, содержащего наряду со щелочными катионами Na^+ и K^+ катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , особенно заметно при рациональном сочетании нефелинового концентрата и металлургического шлака или стеклобой и шлака.

Щелочные оксиды, обладая малой энергией взаимодействия с кислородными анионами, дробят кремнекислородные комплексы, делая их меньше и подвижнее, что снижает вязкость расплава. Одновременно щелочные оксиды способствуют переходу групп $[AlO_6]$ в $[AlO_4]$ и возникновению в расплаве кроме связей $Si-O-Si$ связей $Si-O-Al$, в результате чего укрупняются комплексы и растет вязкость расплава. Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} способствуют лишь частичному переходу групп $[AlO_4]$ в $[AlO_6]$ и не создают условий для возникновения крупных комплексов из групп $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$, что приводит к снижению вязкости расплава, а также обеспечивает условия для образования новых кристаллических фаз [2]. Это способствует спекаемости масс при скоростных режимах обжига в случае использования указанных плавней. Способность к дроблению крупных комплексов выражена сильнее у катионов Mg^{2+} , чем у Ca^{2+} . Этим и объясняется некоторое улучшение спекания масс, содержащих максимальное количество глины месторождения "Лукомль". Для масс серии ГР также отмечает-

ся некоторое снижение водопоглощения, что обусловлено содержанием гидроксидов в составе глинистой сырья месторождения "Городное".

Известно, что у гидроксид щелочей и кремнезема тетраэдрических слоев образуют стекло при более низких температурах, что приводит к усилению спекания [2].

Для исследуемых масс характерна неоднозначность поведения флюсующих добавок при близости их химических составов, например стеклобой и нефелинового концентрата. Это может быть объяснено следующим. Стеклобой и металлургические шлаки представляют собой практически рентгеноаморфные вещества, поэтому расплавление их при спекании протекает намного быстрее и вязкость расплава обуславливается лишь изменением градиента температур.

При плавлении нефелинового концентрата и перлита, которые образованы различными минералами, происходят первичное образование расплава с последующим его взаимодействием с кристаллами минералов и растворение последних. Вязкость расплава в этом случае зависит не только от температуры, но и от степени растворения кристаллических составляющих.

Таким образом, ход физико-химических процессов спекания в исследуемых массах в значительной степени определяется видом выбранного комплексного плавня и соотношением его составляющих.

Анализ результатов исследования зависимости водопоглощения образцов от химического состава масс показывает, что на процесс спекания существенное

Таблица 2

Показатель	Серия масс оптимальных составов	
	ГР	ГК
Характеристика составов масс:		
содержание Al_2O_3 в массах, %	19,6 – 19,9	19,7 – 21,1
сумма оксидов $R_2O + RO + Fe_2O_3$, %	19,2 – 21,7	18,3 – 23,4
соотношение $RO : R_2O$	0,69 – 0,75	0,77 – 0,91
соотношение $Fe_2O_3 : R_2O$	0,62 – 0,71	0,64 – 0,92
сумма $R_2O + RO$, %	14,3 – 17,0	13,7 – 16,4
сумма $R_2O + Fe_2O_3$, %	8,1 – 8,6	5,6 – 11,9
Характеристика плиток:		
водопоглощение, %	3,2 – 3,5	3,3 – 3,8
кажущаяся плотность, г/см ³	2,26 – 2,28	2,27 – 2,32
истираемость, г/см ²	0,05 – 0,06	0,04 – 0,06
ТКЛР, 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	83,6 – 85,2	78,9 – 83,6
общая усадка масс, %	8,2 – 8,6	7,9 – 8,8
механическая прочность плиток при изгибе, МПа:		
сырых после пресса	0,86 – 0,94	0,82 – 0,88
сухих	3,26 – 3,31	3,06 – 3,28
обожженных при 1100°C	34,8 – 35,7	33,7 – 34,8
Цвет плиток	Коричнево-красный, темно-коричневый	Коричнево-охристый, темно-коричневый
Размер черной сердцевинки плиток толщиной 10 мм, мм	1,5 – 1,9	1,6 – 2,2
Кристаллическая фаза	Кварц, анортит, муллит, гематит, авгит, эгирин	Кварц, анортит, муллит, гематит, авгит, эгирин

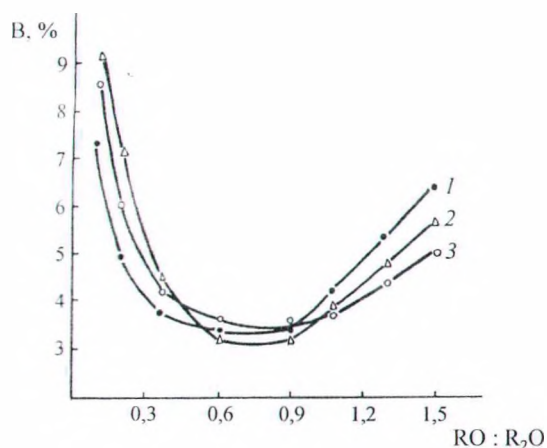


Рис. 1. Зависимость водопоглощения В, % от соотношения $RO : R_2O$ при температуре обжига $1100^\circ C$
1 — ГК-1; 2 — ГР-1; 3 — ГР-2

влияние оказывает содержание Fe_2O_3 , количество которого возрастает от 4,2 до 7,5%. Водопоглощение плиток одной серии масс в указанном интервале изменения содержания Fe_2O_3 снижается от 6,7 до 4,4% пропорционально количеству Fe_2O_3 .

Для каолинито-монтмориллонитовых глин оптимальное спекание обеспечивается при соотношении $RO : R_2O$ в пределах 0,5 – 1,0 [1, 2], а соотношение $Fe_2O_3 : R_2O$ должно составлять 0,5 – 1,7 [3].

В исследуемых массах оптимальных составов соотношение $RO : R_2O$ составляет 0,57 – 0,95 (рис. 1), а соотношение $Fe_2O_3 : R_2O$ находится в пределах 0,5 – 1,3, что отвечает установленным другими исследователями закономерностям. Вместе с тем для исследованных масс сумма оксидов типа $R_2O + RO + Fe_2O_3$ составляет 15,5 – 22,5 и 12 – 15 соответственно, что превышает значения ранее выведенной закономерности [1, 2]. Для исследованных масс сумма $RO + R_2O$ равна 10,2 – 16,0, что обусловлено повышенным содержанием карбонатов и красящих оксидов в составе глины месторождения "Лукомль" по сравнению с ранее изученными [1 – 3].

Особенностью скоростного обжига плиток из исследованных масс является образование черной сердцевинки внутри плиток, которая становится видимой при истирании плиток в процессе эксплуатации. Причиной ее появления, как известно, служит наличие углекислого остатка, который образуется в результате обугливания гумусовых примесей и восстановления оксидов железа из гематита. Склонность к образованию черной сердцевинки определяется наличием Fe_2O_3 , гумусовых веществ и дисперсностью глинистого сырья [4].

Для исследованных масс максимальную склонность к образованию черной зоны имели массы, в которых содержание гумусовых составляло от 0,5 до 1,0%, Fe_2O_3 — более 5,5%, а фракции глинистых размером менее 0,001 мм — 30 – 35%. Ширина зоны у плиток толщиной 10 мм была равна 3,0 – 5,4 мм. У плиток из масс, которые имели гумусовые вещества в количестве менее 0,5%, Fe_2O_3 — менее 5,0%, а указан-

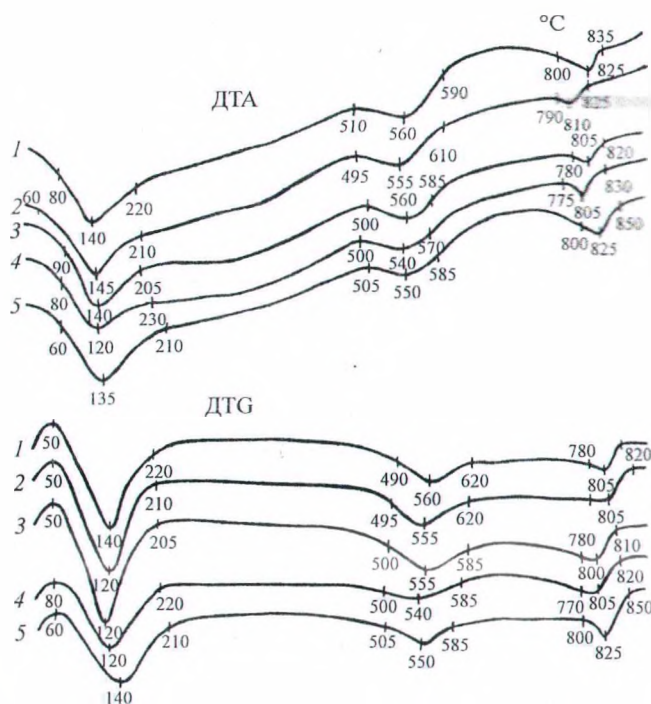


Рис. 2. Термограммы масс
1 — ГР-1/13; 2 — ГР-1/28; 3 — ГР-2/34; 4 — ГК-1/71; 5 — ГК-2/78

ную глинистую фракцию — более 45%, ширина зоны была минимальной и находилась в пределах 1,5 – 2,1 мм. Максимальная черная зона в обоих случаях наблюдалась у плиток из масс, в которых в качестве плавня использовали стеклобой и металлургический шлак при всех изученных соотношениях. Это обусловлено спецификой добавок, у которых процесс плавления сильно сужен во времени, что вызывает образование максимального количества расплава на сравнительно ранней стадии обжига. Расплавы закрывают поры, затрудняя доступ кислорода во внутренние слои изделий. С увеличением количества глины месторождения "Лукомль" в составе массы отмечается значительное уменьшение черной зоны, что обусловлено обогащением массы карбонатными составляющими [4].

Изучение исходных глин и синтезированных масс методом термографии позволило установить процессы, происходящие при нагреве материалов и обусловленные их химическим составом и структурой.

Термограммы масс оптимальных составов приведены на рис. 2. Наличие эндотермического эффекта отмечается в области температур 50 – 210°C с максимумом при 120 – 150°C, что связано с удалением сорбированной воды глинистыми материалами и межслоевой молекулярной воды монтмориллонитом. Смещение температурной границы эндотермического эффекта в сторону низких температур свидетельствует о преобладающем количестве каолинита в составе масс серии ГР. Потери массы образцов составляют при этом термоэффекте 3,4 – 4,2%. Второй экзотермический эффект наблюдается в интервале температур 500 – 620°C с максимумом при 540 – 560°C и сопровождается потерей массы

0,8 – 1,2%. Данный эндозэффект обусловлен потерей гидроксильных групп кристаллической решеткой каолинита, сопровождаемой ее разрушением. В этом интервале температур происходят также потеря структурной (гидроксильной) воды монтмориллонитом и частичная его аморфизация. Смещение указанного эндозэффекта в сторону низких температур может свидетельствовать как о влиянии преобладающего количества каолинита, так и об особенностях структуры монтмориллонита, в которой превалирует изоморфное замещение алюминия железом в октаэдрических слоях решетки [5].

Третий эндотермический эффект в области температур 780 – 845°C с максимумом при 805 – 825°C сопровождается потерей массы образца 0,4 – 0,6%. Он вызван разложением карбонатов, содержащихся в глинистом сырье месторождения “Лукомль”, а также, очевидно, с удалением оставшейся части конституционной воды монтмориллонитом и структурной перестройкой его решетки [5].

Экзотермический эффект для всех исследуемых масс отмечается при температуре 950 – 1020°C и обусловлен кристаллизацией стеклофазы. Установлено, что один из важнейших показателей качества плиток для полов — истираемость — определяется особенностями кристаллической структуры при обжиге и в меньшей степени зависит от водопоглощения и открытой пористости [6]. Истираемость плиток из синтезированных масс находится в пределах 0,05 – 0,06 г/см² и повышается с увеличением содержания кристаллических фаз в образцах.

Исследованиями фазового состава синтезированных масс, выполненными методами РФА и электронной микроскопии, установлена близость фазовых составов образцов обеих серий, обожженных по одинаковым режимам (рис. 3).

Основной кристаллической фазой всех образцов является кварц — α - SiO_2 , количество которого уменьшается с увеличением температуры обжига, что свидетельствует о его частичном растворении в расплаве. Во всех массах отмечается значительное количество анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, содержание которого возрастает с повышением температуры обжига в интервале 950 – 1100°C.

В связи со значительным содержанием щелочных оксидов в исследуемых массах образуется щелочно-силикатный расплав, количество которого с повышением температуры возрастает. Это приводит к растворению Al_2O_3 и SiO_2 глинистого вещества. В результате структурными элементами расплава являются алюмокремнекислородные, кремнекислородные и алюмокремнекислородные группы. Из указанных групп строится кристаллическая решетка муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, который

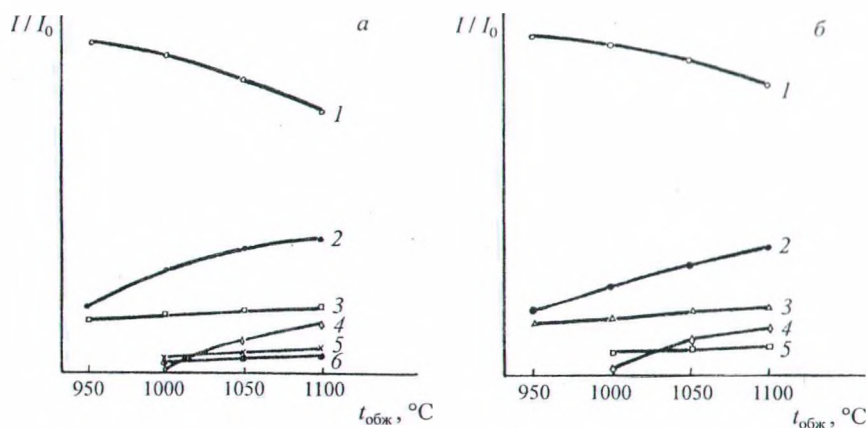


Рис. 3. Изменение фазового состава керамических масс серий ГР-1 (а) и ГР-2 (б) в зависимости от температуры обжига
1 — α -кварц; 2 — анортит; 3 — гематит; 4 — муллит; 5 — авгит; 6 — эгирин

в исследуемых массах синтезируется при температуре выше 1000°C.

Массы серии ГР по сравнению с массами серии ГК характеризуются увеличенным количеством муллита, что может быть обусловлено присутствием гидрослюдастых составляющих в указанном сырье [2]. При температуре 1000°C муллит отличается неупорядоченностью зональной структуры. При повышении температуры до 1100°C он приобретает игольчатый габитус кристаллов небольших размеров (0,1 – 0,7 мкм) с хаотичным расположением.

Поскольку в оптимальных составах масс соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{R}_2\text{O}$ превышает единицу, часть оксидов железа переходит в стеклофазу, а часть превращается в гематит α - Fe_2O_3 [2]. Количество гематита практически не изменяется в исследуемом температурном интервале.

Для масс характерно также наличие небольших количеств метасиликатов группы пироксенов, которые образуют твердые растворы. Так, в массах, содержащих в качестве флюсующей добавки стеклобой и металлургические шлаки, нефелиновый концентрат и шлак, отмечается образование авгита, который представляет собой твердый раствор диоксида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и геденбергита $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Для флюсующей добавки в виде нефелинового концентрата и стеклобой характерно образование твердых растворов акмита (эгиринна) $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

В результате проведенных исследований установлена возможность получения плиток для полов на основе полиминерального белорусского сырья при выполнении определенных условий. Одним из них является рациональное сочетание глин различного минералогического состава, а также использование комплексного плавня. При этом должно обеспечиваться определенное количество суммы оксидов $\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также соотношение оксидов $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}$ и $\text{R}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Оптимальные составы масс прошли промышленную апробацию на ОАО “Керамин” (г. Минск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В. Ф. Низкотемпературные массы для производства керамических изделий: Обзор. информ. / ВНИИЭСМ, 1981. — Вып. 1. — 45 с.
2. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.
3. Павлов В. Ф., Митрохин В. С., Кривошеева Р. С. Влияние стек- кол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на процессы фазообразова- ния и спекания плиток при скоростном обжиге // Тр. ин-та / НИИСтройкерамика. — 1970. — С. 9 — 14.
4. Павлов В. Ф., Ан Р. Ы. Пути устранения черной зоны, обра- зующейся при скоростном обжиге керамических плиток // Стекло и керамика. — 1975. — № 7. — С. 15 — 17.
5. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Ива- нова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розина. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.
6. Плитки для полов с повышенными эксплуатационными свой- ствами / Н. Т. Кривоносова, Л. П. Черняк, Б. Г. Тищенко и др. // Стекло и керамика. — 1983. — № 1. — С. 17 — 18.

УДК 621.315.612:666.65

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КОНДЕНСАТОРНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

Ю. И. Бохан, В. В. Клубович, М. Н. Сарасеко

Институт технической акустики

В настоящее время в производстве монолитных кера- мических конденсаторов (МКК) одним из факторов, определяющих стоимость готовой продукции, являют- ся энергозатраты, достигающие 40% от стоимости на единицу продукции. В основном они определяются длительностью и температурой обжига МКК. Поэтому актуальной становится задача снижения температуры спекания и сокращения длительности обжига.

Традиционно эта задача решается путем введения в исходную шихту модифицирующих добавок. Однако такой путь имеет свои недостатки: изменение электро- физических параметров МКК, нарушение стехиомет- рии состава, особенно у сложных композиций, появле- ние промежуточных фаз и т.п. Поэтому был предло- жен способ введения добавок металлов (Cu, Ni, Pd и др.) путем осаждения из солевых растворов. Таким об-

разом удастся интенсифицировать процесс спекания МКК на его начальной стадии [1], когда основным процессом уплотнения заготовки является пластиче- ское течение частиц материала [2]. Поскольку вязкость частиц оксидов достаточно велика, а именно они со- ставляют основу любой конденсаторной керамики, бы- ло предложено вводить модифицирующие добавки в виде металлов, химически осажденных на поверхность частиц шихты.

В предлагаемой работе приведены результаты ис- следований влияния химически осажденных меди и никеля на диэлектрические свойства титаната бария.

Образцы приготавливали по стандартной керами- ческой технологии из технически чистого титаната ба- рия. Осаждение меди и никеля проводили из растворов серно-кислых солей в течение 15 — 60 мин при посто- янном перемешивании шихты, тем самым достигалось равномерное осаждение металлов на частицы. Однако из-за различий в размерах частиц исходной шихты не удалось определить точно толщину слоя осажденного металла.

Из обработанной массы прессовали образцы в виде дисков диаметром 10 мм, которые спекали при темпе- ратурах 1200 — 1300°C. Измеряли диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь мостом Е7-8.

Процесс спекания исследовали на линейном дила- тометре лабораторного типа, оснащенном индукцион- ным датчиком с чувствительностью к изменению ли- нейных размеров 20 мкм. Распределение меди в кера- мике из титаната бария проводили методом микро- рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе MS-46.

На рис. 1 показано изменение плотности образцов из BaTiO_3 в зависимости от температуры. Следует от- метить, что dilatометрическая плотность не соответ-

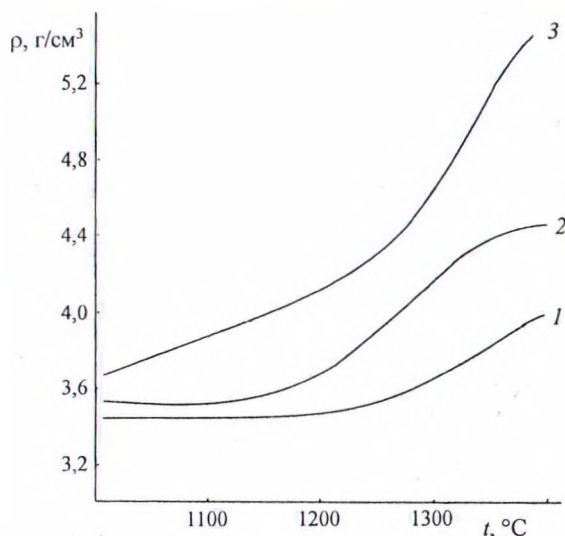


Рис. 1. Зависимость dilatометрической плотности ρ керамики из BaTiO_3 от температуры t спекания
1 — без добавок; 2 — $\text{BaTiO}_3 + \text{Ni}$; 3 — $\text{BaTiO}_3 + \text{Cu}$