

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПЛОТНОСПЕКШЕЙСЯ КЕРАМИКИ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И. А. Левицкий, Ю. А. Климош

Белорусский государственный технологический университет

**Юрий Александрович
Климош**
Младший научный со-
трудник

Среди керамических материалов с широким диапазоном технических и специфических свойств видное место занимает керамика из плотнospекшихся масс, предназначенная для работы в контакте с различными пищевыми средами (щелочные и кислые растворы, алкогольные напитки). Плотнospекшаяся керамика как материал для производства хозяйственной посуды имеет ряд преимуществ — газо- и водонепроницаемость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, высокая термостойкость.

В Республике Беларусь производство плотнospекшихся керамических изделий хозяйственного назначения практически отсутствует. В настоящее время такие изделия импортируются из России, Германии и других стран. Это связано, главным образом, с отсутствием в республике высокосортного огнеупорного и тугоплавкого глинистого сырья, а также эффективных флюсующих компонентов (нефелин-сиенит, тальк, перлит и др.). Тем не менее получение плотнospекшихся материалов с высокими эксплуатационными характеристиками возможно на основе легкоплавкого глинистого сырья при рациональном сочетании компонентов керамических масс и технологических параметров изготовления изделий на их основе [1, 2].

Структуру и свойства керамических материалов во многом отражают физико-химические процессы, протекающие при обжиге. Различные фазовые превращения и процессы кристаллизации, строение формирующейся жидкой фазы, качественный и количественный составы системы, скорость подъема температуры и охлаждения образцов, продолжительность изотермической выдержки при максимальной температуре, ряд других факторов оказывают существенное влияние на структурообразование керамического материала и, соответственно, на его свойства.

Цель наших исследований — изучение особенностей структуро- и фазообразования плотнospекшихся керамических масс на основе легкоплавких глин Беларуси с целью выявления оптимальных режимов термообработки, обеспечивающих стабильность и изотропность свойств и фазового состава по всему объему керамического образца.

Были исследованы керамические массы, в которых в качестве пластичного компонента использовались легкоплавкие глины месторождений “Гайдуковка” (Минская обл.) и “Лукомль” (Витебская обл.), а также

небольшая (10 %*) добавка огнеупорной глины Латненского месторождения (Россия). Флюсующим компонентом служили комбинированные плавни (нефелин-сиенит и фритта), а отоштителем — лом шамотных огнеупоров. Фритта представляет собой бороалюмосиликатное стекло состава (%): 17,80 B_2O_3 , 68,00 SiO_2 , 4,00 Al_2O_3 , 8,90 Na_2O , 1,15 K_2O , 0,12 MgO , 0,03 CaO (а. с. СССР 893918) и используется для получения прозрачных глазурей при декорировании керамических изделий бытового назначения.

Опытные массы готовили по традиционной шликерной технологии методом совместного мокрого помола компонентов до тонины, обеспечивающей остаток 1,5 – 2,0 % на сетке № 0063. Относительная влажность шликера после помола 42 – 45 %. Для улучшения реологических свойств шликера был использован комплексный электролит, содержащий кальцинированную соду, жидкое стекло, триполифосфат натрия, углещелочной реагент. Литые изделия проводили в гипсовые формы сливным способом. Сушку полуфабрикатов осуществляли в естественных условиях до остаточной влажности не более 0,5 %. С целью изучения особенностей формирования структуры и фазового состава изделий высушенные образцы обжигали в электрических печах периодического действия в широком интервале температур — 600 – 1050 °С. Выдержка при конечной температуре составляла 1 – 1,5 ч.

Экспериментальные работы показали, что оптимальные составы масс содержали (%): 60 – 70 легкоплавких глин, 10 огнеупорной глины, 20 – 30 флюсующей добавки, 10 шамота. Свойства образцов, обожженных в интервале температур 1000 – 1050 °С, находились в следующих пределах: водопоглощение — до 5 %, кажущаяся плотность — 2280 – 2450 кг/м³, открытая пористость — 1,4 – 9,0 %, общая усадка — 3 – 8 %, ТКЛР — $(63 \dots 66) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Оптимальными по водопоглощению были массы, содержащие не менее 18 % Al_2O_3 , не менее 17 % ($R_2O + RO + Fe_2O_3$) и характеризующиеся соотношением $RO : R_2O$, равным 1,00 – 1,25.

Фазовый состав синтезированных материалов в интервале температур 600 – 800 °С представлен α -кварцем, гематитом, каолинитом, гидрослюда, эгирином и кальцитом. Интенсивность пиков α -кварца в интервале температур 700 – 1050 °С с увеличением темпе-

* Здесь и далее — массовое содержание.

ратуры термообработки образцов начинала снижаться. Это можно объяснить повышением количества стекловидной фазы, в которой с ростом температуры происходят более интенсивное растворение кремнезема, а также образование новых кристаллических фаз с участием SiO_2 . Интенсивность дифракционных максимумов каолинита, кальцита, иллита в интервале температур 600–800 °C уменьшалась, и при температуре выше 800 °C происходило их полное разложение с последующим частичным растворением в расплаве. Интенсивность дифракционных максимумов гематита повышалась до температуры 1000 °C, а при дальнейшем увеличении температуры до максимальной наблюдалось некоторое снижение интенсивности его дифракционных максимумов, что обусловлено переходом Fe_2O_3 в расплав. С ростом температуры до максимальной интенсивность дифракционных максимумов эгирина также снижалась, и в интервале температур 1000–1050 °C происходило его полное разложение с возможным растворением в расплаве.

Кристаллизация анортита начиналась при температуре около 800 °C, и с повышением температуры до 1050 °C отмечалось возрастание интенсивности дифракционных максимумов данной кристаллической фазы. Максимальное количество анортита фиксировалось при температуре 1050 °C, что способствовало улучшению свойств и, соответственно, степени спекания керамических изделий.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония) с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL и оптического микроскопа LEICA-DMLB (Германия) со встроенной аналого-цифровой фотокамерой “Sony”. Изображения получены с поверхности образцов и со шлифов соответственно.

Изучение структуры синтезированных образцов методом электронной микроскопии ($\times 500$ и 1000) показало, что в материалах морфологически различить кристаллы кварца, анортита, гематита и эгирина затруднительно. На электронно-микроскопических снимках наблюдались структурные элементы, представленные кристаллами, агрегатами аморфизированного глинистого вещества сложного состава и значительным количеством стекловидной фазы.

Более полные сведения о структуре материалов получены со шлифов, изучаемых в проходящем свете с помощью оптического микроскопа ($\times 100$). В структуре материалов, обожженных при температуре 950 °C, фиксировались хаотично расположенные мелкие зерна анортита с реликтовой двойниковой структурой и спайностью. Суммарное содержание анортита находилось в пределах 25 %. Отмечалось незначительное количество мелких зерен кварца осколочной угловатой формы. Высокие интенсивности дифракционных максимумов кварца, полученные при расшифровке рентгенограмм, и незначительное количество его в шлифах при визуальной оценке, вероятно, обусловлены мелкокристаллической структурой кварца, формирующего

основной кристаллический каркас материалов. У образцов, обожженных при температуре 950 °C, также обнаружено значительное количество (до 25 %) различных по размерам (20–60 мкм) и форме пор.

С увеличением температуры термообработки образцов до 1000 °C наблюдалось уплотнение материалов, количество пор и их размер значительно уменьшались. Поры в основном округлой, реже продолговатой формы, распределены равномерно. Их суммарное количество составляло приблизительно 10 %. Абсолютное большинство пор имело размер 5–20 мкм. В основной массе керамического материала преобладало остеклованное бурое вещество, очевидно, насыщенное оксидами и гидроксидами железа. Суммарное содержание кварца и анортита составляло примерно 40 %. Размер кристаллов анортита находился в пределах 6–8 мкм, кварца — 3–6 мкм.

При повышении температуры термообработки до 1050 °C общее количество пор уменьшалось до 5–7 %. Поры, как правило, круглые, размером 1–10 мкм и окружены прозрачным стеклом. В основной массе преобладали изометричные, иногда призматические кристаллы анортита с реликтовой двойниковой структурой и спайностью. Кристаллы анортита очень мелкие (до 3 мкм) и в основном оплавлены по краям. Суммарное содержание кварца и анортита — примерно 40 % при доминирующем количестве последнего. Следует отметить также более насыщенную бурую окраску основного вещества, обусловленную интенсивным плавлением оксидов железа и, в частности, кристаллов гематита в расплаве.

При температуре термообработки выше 1050 °C происходили деформация и вспучивание образцов, обусловленные значительным нарастанием количества стекловидной фазы, которая не позволяла покинуть поры продуктам дегидратации и разложения.

Электронно-зондовый микроанализ образцов, выполненный с помощью сканирующего электронного микроскопа с системой химического анализа, позволил проследить за характером распределения и концентрацией химических элементов в материале, а также построить карту их распределения при сканировании электронного пучка по поверхности образца.

Анализ элементного состава осуществляли по спектрам характеристического излучения. Расшифровку спектров проводили методом сравнения полученных линий с эталонными. Количественный анализ основан на измерении отношения интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом и эталонном известном веществе.

Распределение элементов и, соответственно, характер структуры материалов с увеличением температуры термообработки значительно менялись.

На рис. 1 представлен снимок поверхности участка образца оптимального состава (температура обжига 1000 °C), выбранного для микрозондирования. В таблице приведены химический состав образца, усредненный химический состав поверхности микрозонди-

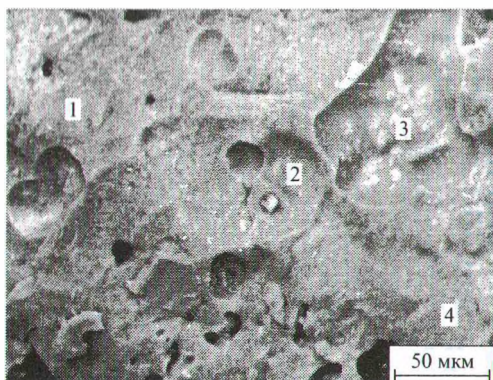


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхности участка образца ($\times 1000$)

1 – 4 — локальные участки микрозондового анализа

рования, а также рассчитанный с помощью пакета прикладных программ EXCEL.

Следует отметить, что химический состав поверхности образца, полученный с помощью микрозондового анализа, хорошо коррелирует с расчетным химическим составом. Это позволяет судить о практически однородном строении и составе образцов. Небольшие колебания содержания оксидов, находящиеся в пределах 0,5 – 1,0 %, вероятно, связаны с влиянием таких факторов, как изоморфные замещения элементов в кристаллических фазах, дефектность их структуры, наличие примесей и др. Кроме того, одним из важнейших условий равномерности распределения конкретных элементов является непосредственная связь с их количеством.

Для микроанализа нами выбраны нехарактерные для структуры синтезированных материалов участки, включающие кристаллическую матрицу, крупные поры, оплавленные зерна кристаллов, закристаллизовавшийся расплав, что объясняется интересом определения химического состава на всех участках образца, а также как в самих порах, так и на границе раздела пора – вещество.

Как видно из рис. 1, кристаллическая составляющая материала достаточно оплавлена и вокруг пор характерно наличие плотной оплавленной окантовки (ореола) вещества, что, вероятно, и обуславливало высокие показатели и водонепроницаемость материала. На локальных участках 1 – 4 наблюдались некоторые

колебания в содержании отдельных оксидов, что согласовалось с картой распределения химических элементов. Высокая концентрация отдельных элементов на некоторых участках построенной карты, вероятно, связана с их вхождением в состав кристаллических образований. Так, локальные скопления кремния и кислорода, по-видимому, обусловлены их присутствием в составе кристаллической фазы — α -кварца.

Следует отметить некоторое увеличение концентрации легкоплавких элементов (K, Na, Ca, Mg и B) как на границе пор, так и в самих порах. Это свидетельствует о том, что стекловидная фаза способствует заплавлению пор и тем самым обеспечивает улучшение физико-химических свойств материалов. Наличие вокруг пор характерной окантовки (ореола) из таких элементов, как Si, K, Na, Ca, Mg и O, позволяет судить об их присутствии в составе стекловидной фазы.

Анализируя количество оксидов железа на карте распределения химических элементов, можно отметить, что оно равномерно. Согласно результатам рентгенофазового анализа, содержание гематита в интервале температур обжига образцов 1000 – 1050 °C снижалось, что связано с его плавлением, переходом в состав стекловидной фазы и, очевидно, равномерным распределением в структуре материала. Это подтверждалось не только данными РФА и оптической микроскопии, но и равномерной окраской образца по всему объему. В этом случае можно предположить вхождение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в состав стекловидной фазы наряду с указанными катионами.

Как известно, структура и фазовый состав материалов в значительной степени определяются режимами термообработки: максимальной температурой обжига и продолжительностью изотермической выдержки, скоростью подъема температуры и охлаждения образцов. Нами были проведены исследования по установлению закономерностей изменения физико-химических свойств и структуры керамических материалов при варьировании максимальной температуры обжига и продолжительности изотермической выдержки при ней. Для определения оптимальных режимов термообработки выбраны следующие интервалы изотермических выдержек при температурах 1000 и 1050 °C: 30, 60 и 90 мин, что связано с технологическими режима-

Исследуемый участок	Массовое содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO + Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Поверхность микрозондирования*	56,40	18,86	6,03	1,51	3,61	5,41	6,46	1,72
Локальный участок**:								
1	53,97	21,62	5,59	1,64	3,16	6,85	5,62	1,55
2	50,82	14,21	6,53	1,37	2,05	12,55	10,79	1,66
3	55,46	24,74	6,74	1,87	3,62	3,72	2,25	1,60
4	61,79	18,46	3,49	0,92	2,78	7,86	3,08	1,63
Рассчитанный состав массы	61,62	18,80	5,13	2,17	3,46	2,70	4,35	1,78

* Поверхность микрозондирования — участок образца, ограниченный площадью приведенного на рис. 1 снимка.

** 1 – 4 — локальные участки микрозондирования (см. рис. 1).

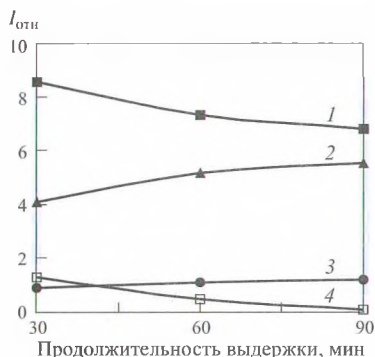


Рис. 2. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от продолжительности выдержки образца при температуре 1000 °C

1 — α-кварц ($d = 0,334$ нм); 2 — анортит ($d = 0,318$ нм); 3 — гематит ($d = 0,269$ нм); 4 — эгирина ($d = 0,297$ нм)

ми термообработки изделий в промышленных электрических печах обжига.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что с увеличением продолжительности изотермической выдержки свойства образцов значительно улучшались. Так, при температуре обжига 1000 °C и изотермической выдержке в течение 30 мин образцы характеризовались водопроницаемостью, достаточно высоким водопоглощением (14,1 – 18,4 %), пористостью 27,3 – 34,9 % и ТКЛР $(70,9 \dots 73,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а также низкой плотностью (1889 – 1935 кг/м³). С увеличением продолжительности выдержки до 90 мин наблюдалось существенное улучшение физико-химических свойств образцов, в том числе отсутствие водопроницаемости. Водопоглощение снижалось до 1,9 – 4,4 %, пористость составляла 4,4 – 9,7 %, плотность — 2208 – 2312 кг/м³, ТКЛР — $(64,2 \dots 66,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Максимальная степень спекания исследованных масс достигалась при температуре 1050 °C с выдержкой в течение 60 мин: водопоглощение изделий составляло 0,7 – 1,7 %, плотность — 2308 – 2410 кг/м³, пористость — 1,7 – 3,9 %, ТКЛР — $(63,5 \dots 64,7) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Повышение продолжительности выдержки при данной температуре до 90 мин приводило к деформации и вспучиванию образцов за счет расширения пор вследствие избыточного давления газов, а также значительного увеличения количества стекловидной фазы, которая препятствует выходу продуктов газообразования на поверхность изделий.

Анализ физико-химических свойств полученных образцов, затрат на топливно-энергетические ресурсы, а также характеристик используемых на керамических предприятиях республики печных агрегатов позволил сделать вывод о том, что для данного типа керамических изделий наиболее рационален обжиг при температуре 1000 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение 90 мин.

Согласно данным РФА, основными кристаллическими фазами образцов, обожженных при температурах 1000 и 1050 °C с выдержкой 30, 60 и 90 мин, являлись α-кварц, анортит, гематит и эгирина. При темпера-

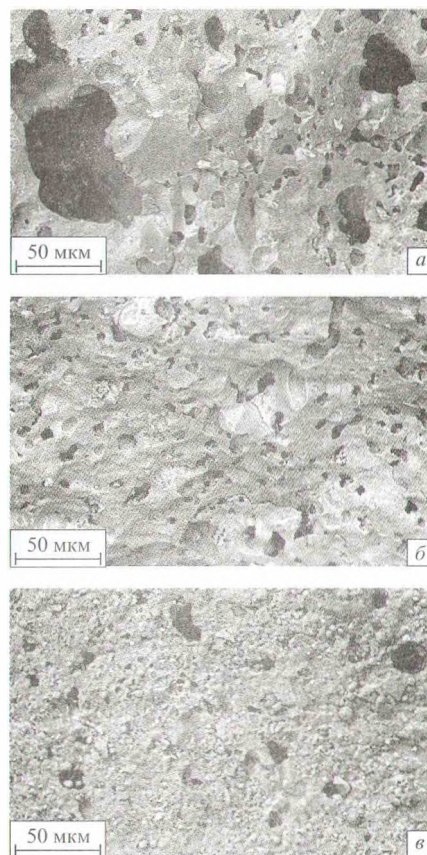


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности образца, обожженного при температуре 1000 °C ($\times 500$)

а, б и в — продолжительность изотермической выдержки соответственно 30, 60 и 90 мин

туре 1000 °C (рис. 2) наиболее интенсивные дифракционные максимумы отмечались у α-кварца, что вполне закономерно, так как используемые местные глины содержат значительное количество (15 – 37 %) свободного кварца. Увеличение продолжительности выдержки при максимальной температуре с 30 до 60 мин приводило к резкому снижению интенсивности дифракционных максимумов α-кварца и эгирина, повышению интенсивности кристаллизации анортита, что, в свою очередь, и обеспечивало улучшение физико-химических свойств образцов.

Значительного изменения интенсивностей дифракционных максимумов анортита, α-кварца и гематита в случае увеличения выдержки при температуре 1000 °C с 60 до 90 мин не наблюдалось, отмечалось практически полное исчезновение эгирина, связанное с переходом его в расплав.

Изменение структуры образцов с повышением продолжительности изотермической выдержки от 30 до 90 мин при температуре 1000 °C отражено на рис. 3. Как видно, при выдержке в течение 30 мин в образце наряду с кристаллической и стекловидной фазами наблюдались крупные сообщающиеся поры, количество которых составляло 20 – 25 %. Поры преимущественно сферические, размер крупных пор находился в пределах 50 – 100 мкм, мелких — 10 – 30 мкм. С повышением выдержки до 90 мин происходило рез-

кое уплотнение материала, количество и размер пор значительно уменьшались, что обусловлено ростом количества и снижением вязкости стекловидной фазы, способствующей заплыванию пор и формированию плотного спекшегося материала.

Интенсификация процессов спекания исследуемых керамических масс в интервале температур 1000 – 1050 °С связана с особенностями их химического состава. На вязкость и количество стекловидной фазы помимо оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, вводимых компонентами масс, значительное влияние оказывало наличие в составе фритты B_2O_3 (17,5 – 18,0 %). Он обладает активным флюсующим действием вследствие образования эвтектических расплавов при низкой температуре плавления и способствует заметному снижению вязкости расплава [3].

Кроме того, интенсивное спекание масс, содержащих значительное количество легкоплавких глин, с увеличением изотермической выдержки при температурах 1000 – 1050 °С объясняется, очевидно, активным участием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в формировании стекловидной фазы и их вхождением в состав алюмосиликатных эвтектик.

Таким образом, наиболее важными факторами, влияющими на формирование плотносспекшейся

структуры материалов, полученных на основе легкоплавких глин Беларуси, являются условия спекания керамических масс — температура обжига и продолжительность изотермической выдержки. Кроме того, определяющее влияние на степень спекания и физико-химические свойства материалов оказывает количество и вязкость стекловидной фазы, а также фазовый состав кристаллических новообразований.

Промышленные испытания в ОАО “Белхудожкерамика” подтвердили обоснованность и правильность выбора оптимальных температурно-временных параметров обжига разработанных керамических масс. Полученные изделия характеризуются максимальными значениями водопоглощения, пористости и кажущейся плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В. Ф. Способы интенсификации спекания и улучшения свойств керамики // Стекло и керамика. — 1974. — № 8. — С. 14 – 16.
2. Павлов В. Ф., Красноусова А. С., Кошляк Л. Л. Использование легкоплавких глин в производстве керамических плиток на поточно-автоматизированных конвейерных линиях: Обзор. информ. / ВНИИЭСМ. — М., 1977. — 49 с.
3. Аппен А. А. Химия стекла. — Л.: Химия, 1970. — 352 с.

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ

Принимает заказы на изготовление:

- ситаллового гранулята из биоситалла-11 и пористых имплантатов из биоситалла ИПС-7/1 для заполнения дефектов костной ткани в челюстно-лицевой хирургии (имеется разрешение Минздрава РБ)
- ситалловых износостойких нитеводителей в производстве химических волокон
- изделий из высокотермостойкой керамики, работающих в условиях разнопеременных температурных режимов (печей сопротивления, индукторов и других установок)
- глазурных фритт для строительной керамики
- теплоизоляционных тугоплавких керамических изделий (малогабаритных)
- керамических фильтров (в том числе многослойных) с различной проницаемостью
- стекол для микроэлектроники

Приглашаем к сотрудничеству!

Наш адрес: Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

Тел.: (0172) 227-43-08

Факсы: (0172) 227-62-17, 226-10-75

E-mail: keramika@bstu.unibel.by