

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.046.4+691.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОБЖИГА ТОНКОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Х. О. ГЕВОРКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 III 1968

Выполнено экспериментальное исследование обжига тонкокерамических материалов. Испытанием обожженных при разных температурах (950—1350°C) образцов построены кривые спекания.

Микроскопическим и рентгенографическим исследованием установлены основные фазовые изменения при обжиге составов, содержащих каолин, кварц и полевошпат. Конечный продукт обжига—фарфор—имеет сложную микроструктуру, основными элементами которой являются—муллит первичный и вторичный, остаточный кварц, стекло полевошпатовое и кремнезем—полевошпатовое, а также в небольшом количестве метакристаллит.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 3.

Физико-химические процессы обжига фарфора и других тонкокерамических материалов были предметом многих исследований [1]. Тем не менее эти процессы еще не получили четкого толкования. Все еще нет общепринятой теории процессов обжига. Такая теория необходима для рационального управления производственным обжигом и получения высококачественных изделий.

Важнейшие тонкокерамические массы содержат смеси каолина, кварца и полевого шпата, которые и являются предметом данного исследования.

В качестве исходного сырья для приготовления опытных керамических масс были применены просяновский каолин, чупинский полевой шпат и образец жильного кварца (табл. 1).

Таблица 1

Компоненты массы	Содержание окислов, %							п. п. п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Каолин	46,69	37,42	0,44	0,79	0,55	0,12	0,80	13,35
Кварц	99,1	0,28	0,13	0,09	0,20	—	—	—
Полевой шпат	64,74	19,10	0,10	0,19	0,17	2,44	12,51	0,71

В таблице 2 приведены составы изучаемых масс.

Таблица 2

№ массы	Содержание компонентов, %		
	каолин (прокаленный)	кварц	полевой шпат
70	60	40	0
71	54	36	10
72	48	32	20
73	42	28	30
74	36	24	40
76	24	16	60

Рассматриваемые трехкомпонентные смеси каолина, кварца и полевого шпата входят в тройную систему $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$.

Изучаемые нами составы подобраны таким образом, что на диаграмме состояния они располагаются на прямой, соединяющей точки 100% $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и 100% массы 70 (содержащей 60% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и 40% SiO_2): для этого разреза на рисунке 1 приведена диаграмма изменения фазовых составов изучаемых масс, построенная на основании диаграммы равновесия системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ [2]. Возможности использования данных диаграммы равновесия для процессов производственного обжига весьма ограничиваются, так как в последних не достигается равновесного состояния и продукты керамического обжига получают преимущественно в метастабильном состоянии. Тем не менее, при изучении производственного процесса положительное значение соответствующей диаграммы состояния заключается в том, что она определяет последовательность выделения кристаллических фаз, а также то предельное состояние, к которому стремится система; этим определяется направление физико-химических процессов заводского обжига.

Изучаемые массы были приготовлены отдельным помолом исходных материалов до остатка на сите 10000 отв./см² не более 2% с последующим их перемешиванием в фарфоровой мельнице. Образцы (10,0 × 1,0 × 0,5 см) были изготовлены полусухим прессованием на гидравлическом прессе под давлением 200 кг/см², при влажности 10% и обжигались в лабораторной печи при 950, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 и 1350° со скоростью нагрева 3° в минуту и выдержке 150 минут. На рисунке 2 приведены результаты испытания обожженных образцов (объемный вес, истинная пористость, удельный вес и общая усадка). Для тех же образцов определяли фазовые составы как микроскопическим описанием прозрачных шлифов с помощью поляризационного микроскопа, так и способом рентгеноструктурного анализа применением камеры типа „ВНИИО-К-4“ и облучением ортофокусной трубкой „ВНИИО-Т 4“ [3].

В таблице 3 приведены фазовые составы обожженных образцов, определенные с помощью соответствующих рентгенограмм, вычислением межплоскостных расстояний и визуальным определением интенсивности линий на рентгенограммах по 10-балльной системе.

Таблица 3

№ массы	Температура обжига, °С		
	1050	1150	1250
70 (без полевого шпата)	Кварц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Муллит Кварц	Муллит Кварц Кристаллит
72, 73, 74 (содержащие полевой шпат)	Кварц; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Измененный полевой шпат	Муллит Кварц Измененный полевой шпат	Муллит Кварц Кристаллит

На основании данных физико-механических испытаний обожженных образцов, а также их рентгенографического и микроскопического изучения можно сделать следующие выводы о физико-химических процессах обжига составов, содержащих каолин, кварц и полевой шпат:

1) Интенсивное уплотнение масс начинается с 1150° , что соответствует плавлению полевого шпата и нарастанию количества жидкой фазы.

2) Увеличение содержания полевого шпата в массе способствует снижению температурной области спекания (табл. 4).

Таблица 4

Содержание п. шпата, %	до 20	20—30	30—40	40—60
Температурная область спекания, °С	>1350	1300—1400	1250—1370	1200—1330

3) Для составов, содержащих 30% и более полевого шпата, на кривых спекания имеется точка максимального уплотнения, после которой с повышением температуры обжига объемный вес снижается, а пористость увеличивается; последнее связано с явлением вторичного порообразования и развитием стекловидной фазы. В соответствующих шлифах микроскопически наблюдается интенсивное развитие пор сферической формы. Это вторичное порообразование обусловлено расширением газовых включений и пластической деформацией вязкого расплава.

4) Перечисленные изменения обусловлены следующими физико-химическими процессами, которые происходят при обжиге тонко-керамических материалов:

а) В начальной стадии обжига до 1100° преобладают твердофазовые процессы, важнейшими из которых являются изменения каолинита при нагревании; продуктами этих процессов являются первичный муллит, аморфный кремнезем, кварц и слабоизмененный полевой шпат с признаками оплавления зерен.

б) В области $1100-1150^{\circ}$ образуется жидкая фаза в результате плавления полевого шпата. Жидкостное сцепление кристаллических зерен обуславливает интенсивное спекание—рост механической прочности и плотности материала.

в) По мере повышения температуры от 1150 до 1250° ускоряется взаимодействие жидкой фазы с кристаллическими зернами (кварц и муллит). Происходит почти полное остеклование полевого шпата и периферическое оплавление зерен кварца. Кроме полевошпатового стекла образуется также стекло сложного состава преимущественно кремнезем — полевошпатовое.

г) В области $1250-1350^{\circ}$ происходят основные процессы фарфорообразования в результате интенсивного взаимодействия фаз. Растет количество неоднородного кремнезем—полевошпатового стекла переменного состава. В некоторых участках микроструктуры стекло переплетается кристалликами игловидного муллита. В этот же период происходят сравнительно медленные полиморфные превращения кварца. Угловатые зерна кварца окружены каемкой метастабильного кристобалита. Наблюдаются также поры сферической формы, связанные с процессами вторичного порообразования.

д) Выше 1350° , в конечной стадии обжига происходят диффузионные процессы, обусловленные микрогетерогенностью массы и разностью концентраций в пределах каждого микроучастка. В результате кристаллические новообразования распределяются более равномерно, стеклофаза гомогенизируется, что способствует улучшению качества изделий.

5) При чрезмерном повышении температуры, особенно выше 1350° , увеличивается количество замкнутых пор сферической формы. Соответствующие кривые спекания (рис. 2) показывают, что рост размера сферических пор и увеличение их количества очень ускоряются в температурной области после точки перегиба на кривой спекания, а следовательно, это явление может быть объяснено процессом вторичного порообразования в стадии „пережога“ изделий.

6) Конечный продукт обжига — фарфор имеет сложную микроструктуру, основными элементами которой являются — муллит первичный и вторичный (игловидный), остаточный кварц, стекло полевошпатовое и кремнезем — полевошпатовое, а также в небольшом количестве метакристобалит.

ՆՈՒՐՐ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԹՐԾՄԱՆ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Խ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կատարված է նուրբ կերամիկական նյութերի թրծման փորձնական ուսումնասիրություն: Տարբեր ջերմաստիճաններում 950—1350° C թրծված նրմուշների փորձարկման եղանակով կառուցված են նրանց մասնակի հալման կորերը: Միկրոսկոպիական և ռենտգենագրաֆիական հետազոտությամբ որոշված են այն ֆազային փոփոխությունները, որոնք կատարվում են կառլինի, քվարցի և դաշտային սպաթի խառնուրդների թրծման ժամանակ: Բարձր ջերմաստիճանների տիրույթում ստացված նուրբ կերամիկական նյութերը պարունակում են մուլիտ, մնացորդային քվարց, դաշտասպաթային և սիլիկահող-դաշտասպաթային ապակի և համեմատաբար փոքր քանակով՝ մեթակրիստոթալիտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. П. Будников, Х. О. Геворкян, ЖПХ, 2, 125 (1951).
2. В. Эйтель, Физическая химия силикатов, ИЛ, Москва, 1962, стр. 474.
3. И. Е. Дудаевский, Ф. И. Чуприкин, Зав. лаб., 8, 23 (1950).