

1975. 5. Киреев В.А. Курс физической химии. М., 1955. 6. Чертов А.Г. Международная система единиц измерений. М., 1967. 7. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1961. 8. Сведин Р.А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М., 1968. 9. Каракия Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С. Краткий справочник по физике. М., 1969.

Л.В. Крюк

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОВИДНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ СТЕКЛОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

В формировании плотноспекшейся структуры керамических материалов существенная роль принадлежит стекловидной фазе, от количества, состава и строения которой зависят полнота и завершенность процессов спекания и структурообразования, а следовательно, и потребительные свойства готовых изделий.

В обычной керамике стекловидная фаза возникает в процессе обжига при довольно высокой температуре. Основным источником стеклофазы в спекающихся составах керамики являются флюсующие материалы — полевые шпаты и примеси, имеющиеся в природном сырье (Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 и др.). При соответствующих температурах они образуют расплавы, способные растворять другие компоненты (дегидратированные глинистые минералы, кварц, глинозем и др.). Количество расплава в различных керамических материалах неодинаково, в некоторых видах фарфора оно достигает 60% [1]. С возникновением расплава в материалах происходят глубокие химико-структурные изменения, приводящие к образованию плотного керамического тела. Эти изменения, обусловленные наличием жидкой фазы, были предметом многочисленных исследований советских ученых. Так, в исследованиях [2] показана зависимость интенсивности процесса жидкостного спекания от вязкости и смачивающей способности расплава: при прочих равных условиях процесс идет тем более интенсивно, чем меньше вязкость и чем больше смачивающая способность жидкой фазы. Изучая спекание глинозема в различных системах [3], авторы пришли к заключению, что особенно большое значение имеет при этом строение расплава: интенсивнее кристаллизация и спека-

ние происходят в условиях, когда сиботаксические группы, имеющиеся в расплаве, соответствуют ближнему порядку кристаллизующейся фазы.

Практическое значение изучения влияния жидкой фазы на процесс спекания керамики заключается в возможности достижения необходимой степени уплотнения и упрочнения материалов (желательно при низких температурах и малых длительностях обжига), с одной стороны, и в торможении в некоторых случаях спекания с целью уменьшения или устранения усадки, с другой.

В стеклокремнеземистых материалах в отличие от традиционной керамики стекловидная и кристаллическая фазы вводятся в массу заранее, что предопределяет различия в процессе спекания, а также позволяет получать материалы с заданными свойствами. Нами были исследованы стеклокремнеземистые массы, приготовленные из кварцевого песка Лоевского месторождения и боя оконного стекла производства Гомельского стеклозавода им. Ломоносова. Исходные материалы измельчались до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Из исходных материалов изготавливали смеси в соответствии с разработанным составом масс: содержание стекла в массах изменялось от 25% до 45% (через 5%).

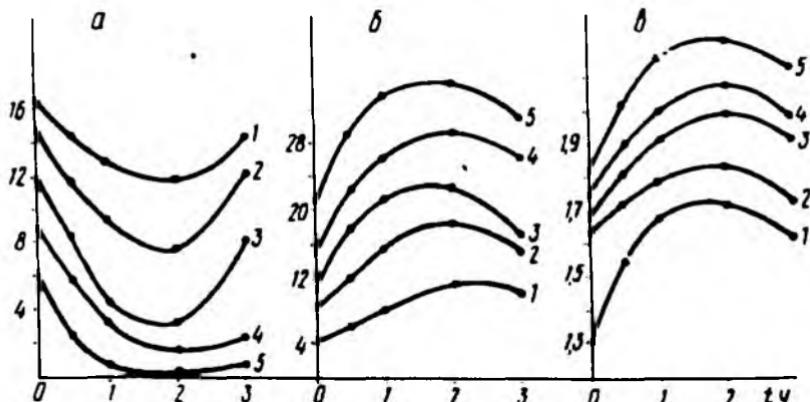


Рис. 1. Кривые спекания стеклокремнеземистой керамики:
1 — 25%; 2 — 30%; 3 — 35%; 4 — 40%; 5 — 45% стекла.

Кинетика спекания изучалась по данным объемной массы, водопоглощения и объемной усадки на образцах-цилиндрах размером $d = h = 10\text{мм}$, сформованных полусухим прес-

сованием при удельном давлении 250 кгс/см^2 и обожженных при 850°C ; длительность выдержки при максимальной температуре составляла 0, 30, 60, 120 и 180 мин.

Результаты изучения кинетики спекания стеклокремнеземистой керамики представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что наличие в составе масс стекловидной фазы способствует спеканию образцов, о чем говорят данные водопоглощения (а) объемной массы (б) и усадки (в), достигшие при 850°C и нулевой выдержке определенных значений, в то время как спекание чистого кварцевого песка начинается только лишь при температуре 1250°C [4]. Уплотнение материала происходит в результате расплавления стеклофазы и перераспределения зерен кварцевого песка и расплава в объеме. Важную роль в процессе спекания играет количество, состав и свойства стекловидной фазы. С увеличением количества стеклофазы от 25 до 40% наблюдается снижение водопоглощения и увеличение объемной массы и усадки. Максимальную плотность имеют образцы, содержащие 30—40% стекла и выдержанные при температуре обжига в течение 1—2 ч. Дальнейшее повышение количества стекла и длительности выдержки при максимальной температуре ведет к снижению плотности материала, что, вероятно, связано с изменением состава и свойств стекловидной фазы и возможными полиморфными превращениями кварцевого песка, сопровождающимися образованием микротрещин, отрицательно влияющих на процесс спекания образцов.

Стеклофаза принимает активное участие в переносе структурных элементов, так как жидкая пленка, окружающая твердые кварцевые зерна, во время обжига насыщается веществом зерна. Поскольку стекловидная фаза заранее вводится в состав массы, то при равномерном ее распределении процесс структурообразования возникшего расплава приобретает направленный, ориентированный характер. Упрочнение стеклокремнеземистого материала имеет место в том случае, когда наблюдается сродство между структурными элементами кристаллической и жидкой фаз. При этом состав стекловидных порошков, намечаемых в качестве стеклоцементирующей связки, должен быть решен путем сближения кристаллических структур минеральной и стекловидной составляющих. Таким образом, выбор химического состава стеклосвязки должен быть основан на общности строения кристаллов кварца и стекла, на возможности изоморфного замещения в структуре стекол одних катионов другими, на допустимости изменения кислородно-кационного отношения, на тождестве координационных чисел [3].

Для изучения влияния состава стеклофазы на свойства стеклокремнеземистой керамики применяли стекла различных составов в системе SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O . Результаты исследования показали, что плотность стеклокремнеземистых материалов на основе кварцевого песка уменьшается при замене в стекле SiO_2 на CaO и CaO на Al_2O_3 . Колебание в стекле щелочного окисла Na_2O в пределах 5–10% не оказывает существенного влияния на свойства стеклокремнеземистой керамики.

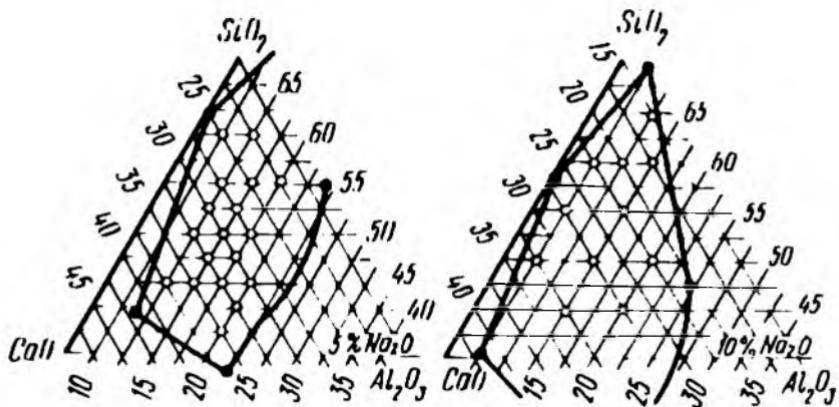


Рис. 2. Составы опытных стекол в системе SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O .

При изучении влияния состава стеклосвязки на процесс спекания стеклокремнеземистой керамики нельзя не уделить внимания таким свойствам стекловидной фазы, как поверхностная энергия, вязкость, смачивающая способность. Поверхностная энергия жидкой фазы представляет собой источник сил, которые в процессе спекания материала вызывают сближение между собой твердых частичек. Вязкость стекловидной фазы в противоположность поверхностной энергии оказывает тормозящее действие, препятствующее сближению частиц и тем самым сокращению объема. Чем больше будут величина поверхностной энергии жидкой фазы и чем меньше ее вязкость, тем быстрее и при менее высокой температуре будет наблюдаться усадка материала, а вместе с тем и его спекание [5].

С вязкостью и поверхностным натяжением жидкой фазы связана ее смачивающая способность. Лучшему спеканию способствуют расплавы с низкой вязкостью и большой смачиваю-

щей способностью. При исследовании химического состава стекловидной фазы в результате эксперимента было обнаружено, что повышенное содержание Al_2O_3 в стекле приводит к снижению плотности материалов, что объясняется ухудшением смачиваемости песка стеклом.

Существенное влияние на процесс спекания и свойства стеклокремнеземистой керамики оказывают малые добавки в виде различных химических соединений, введенные в состав исходных масс в количествах 0,5—2%.

Исследовалось влияние на спекание стеклокремнеземистых материалов 46 добавок, которые вводились в массу в виде нитратов, фторидов, карбонатов, сульфатов, фосфатов и окислов в количестве 2%. Результаты исследования позволили выявить характер влияния различных добавок на свойства материала и разделить их на три группы: 1) увеличивающие усадку, объемную массу и уменьшающие водопоглощение (KNO_3 , NaF , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KCl , K_2SO_4), 2) снижающие усадку, объемную массу и повышающие водопоглощение (соединения Ca , Ba , Zn , Fe , Cr , Mn , Al , Ti), 3) действующие своеобразно, увеличивая водопоглощение и одновременно способствуя росту усадки (AlF_3 , $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaCl$, Na_2SO_4 , CaF).

По Куколову, эффективность действия добавок обусловлена идентичностью их структуры со структурой основного материала. В производстве стеклокремнеземистой керамики добавки оказывают существенное влияние на структуру и свойства стеклосвязки, что в свою очередь оказывается на свойствах полученного материала. Добавки могут повышать растворимость кремнезема, увеличивать кристаллизацию стеклосвязки, снижать вязкость и поверхностное натяжение, улучшать смачиваемость, растекаемость и прилипаемость.

С растворением кварца стекло обогащается кремнеземом, что приближает строение стеклосвязки к структуре кварца, а это способствует лучшему спеканию материала. Данное явление наблюдается при введении в массу добавок первой группы.

Повышение кристаллизационной способности расплава может оказывать двоякое действие. Плохое действие наблюдается тогда, когда кристаллизация происходит еще до полного размягчения и растекания стекла. Кристаллизация после оплавления стекла оказывает положительное действие на спекание материала.

Таким образом, количество, состав и свойства стекловидной фазы оказывают существенное влияние на кинетику спекания, структуру и свойства стеклокремнеземистой керамики. Это влияние тесно связано с характером кристаллохимического сродства структур кристаллической и стекловидной составляющих.

Положительное влияние на процесс спекания стеклокремнеземистых материалов оказывают поверхностное натяжение и смачивающая способность стекловидной фазы. Вязкость стеклофазы, наоборот, оказывает тормозящее действие на спекание опытной керамики.

С увеличением количества стекла степень уплотнения и спекания образцов сначала увеличивается, а затем падает. Оптимальным является 30—40%-ное содержание стекла. Введение малых добавок фтористого натрия, азотнокислого калия и углекислого натрия позволяет активизировать процесс спекания и снизить содержание стекла до 25—30%.

Л и т е р а т у р а

1. Сильвестрович С.И. Стекло в фарфоре. — В сб.: Физико-химические основы керамики. М., 1956.
2. Бережной А.С О спекании порошков и о процессах, с этим связанных. — "Огнеупоры", 1948, № 6.
3. Куколев Г.В., Щеглов С.И. О роли жидких и твердых фаз при спекании огнеупорных материалов. — Сборник трудов по химии и технологии силикатов. М., 1957.
4. Dietz Uta, Schule Wolfgang. Untersuchungen Über die Sinterung von Quarz und Cristobalit. — "Tinindustrie - Zeitung und keramische Rundschau", 1963, Bd 87, N2.
5. Конопелько И.А., Крюк Л.В. Влияние вязкости жидкой фазы на деформацию керамики. — В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности. Минск, вып. 2, 1973.

Ю.И. Марьин, И.А. Конопелько

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТАРНЫХ СТЕКОЛ НА КИНЕТИКУ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОДОЙ

В процессе эксплуатации стеклянная тара испытывает воздействие различных жидкых сред, в том числе и воды. Практика показала, что химический состав стекол в отдельных слу-