

УДК 666.3:738

ФАРФОР – ЭТО УНИКАЛЬНЫЙ ВИД КЕРАМИКИ

С.Ж. Жекишева

Рассмотрены сырьевые материалы для производства фарфора, состав и структура фарфора, процессы формирования структуры при обжиге. Поскольку фарфор является неравновесной системой, состоящей из стекла и кристаллических фаз, не менее важно изучить взаимодействие между компонентами, т. е. проследить изменения как в количественном, так и в морфологическом отношении состояния основных фаз, определяющих степень завершенности процесса фарфорообразования и свойства материала. Большое внимание уделено основным свойствам и факторам, формирующим их.

Ключевые слова: фарфор; состав; структура; свойства; каолин; кварц; масса; обжиг; прочность; белизна; термическая стойкость.

ФАРФОР – БУЛ КЕРАМИКАНЫН УНИКАЛДУУ ТҮРҮ

Бул макалада сапатуу фарфор өндүрүү үчүн колдоно турган чийки заттар, фарфор курамы жана түзүмү, аны бышыруу учурунда структурасынын калыптануу процесси каралган. Фарфор айнектен жана кристаллдан турган тең салмактуу эмес система болуп эсептелгендиктен, анын компоненттеринин ортосундагы өз ара байланышты изилдөө өтө маанилүү б.а. фарфор түзүү процессин аяктоо деңгээлин жана материалдын маңызын аныктоочу негизги фазаларынын сандык жана сапаттык өзгөрүүсүнө байкоо жүргүзүү чоң мааниге ээ. Аларды түзүүчү касиеттерге жана факторлорго чоң көңүл бурулган.

Түйүндүү сөздөр: фарфор; курамы; түзүлүшү; касиети; каолин; кварц; массасы; бышыруу; бекемдиги; актыгы; жогорку температурага чыдамдуулугу.

PORCELAIN IS A UNIQUE KIND OF CERAMICS

S.Zh. Zhekisheva

The article considers raw materials for the production of porcelain, the composition and structure of porcelain, the processes of structure formation during roasting. Since porcelain is a nonequilibrium system consisting of glass and crystalline phases, it is equally important to study the interactions between the components, i.e. trace the changes in both the quantitative and morphological aspects of the state of the main phases determining the degree of completeness of the process of porcelain formation and the properties of the material. Much attention is removed to the main properties and factors that shape them.

Keywords: porcelain; composition; structure; properties; kaolin; quartz; mass; calcination; strength; whiteness; thermal stability.

Одним из перспективных и актуальных направлений улучшения качества фарфора является применение новых видов сырья, как природного, так и техногенного, а также повышение однородности его структуры за счет увеличения дисперсности исходных компонентов, что позволяет стабилизировать фазовый состав и улучшить весь комплекс физико-механических свойств.

Фарфор – твердый гетерогенный материал, представленный кристаллической, стекловидной и газообразной фазами. От состава этих фаз, их количества, распределения, степени однородности зависят основные свойства фарфора.

Важнейшие физико-механические и химические свойства фарфора формируются в зависимости от целого ряда факторов, начиная со стадии выбора сырьевых материалов и обоснования технологических режимов производства. В технологии производства фарфора применяют различные минеральные сырьевые материалы. Основным сырьем являются пластичные (глинистые) и непластичные материалы.

Пластичные материалы при смешивании с водой образуют керамическую массу, сохраняющую под внешним усилием любую форму после сушки и обжига. К ним относятся: глина, каолин, бентонит и др.

Химический состав глин содержит в широких пределах различные оксиды. Основными соединениями являются: SiO_2 (до 70–75 %), Al_2O_3 и H_2O . С увеличением содержания в глинах свободного кремнезема снижается их пластичность, механическая прочность и повышается пористость. Значительное содержание Al_2O_3 обуславливает высокую огнеупорность глин, а низкое – при повышенном содержании K_2O , Na_2O – указывает на легкоплавкость.

Основными минералами, содержащимся в глинистых породах, являются: каолинит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монотермит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидрослюда и др.

Минеральный состав глин оказывает влияние на формовочную способность и особенно на поведение при обжиге.

В технологии производства фарфоровых изделий применяют огнеупорные глины (температура плавления более 1580 °С, содержание оксида алюминия 30–35 %), состоящие в основном из каолинита.

Кварцевые материалы, введенные в состав керамической массы, образует каркас керамического материала, цементируя его в процессе сушки и обжига. При обжиге и охлаждении фарфора необходимо учитывать полиморфные превращения кварца в интервале температур. Известная диаграмма Феннера иллюстрирует эти процессы:

573 °С

β -кварц----- α -кварц.

В качестве *плавни* применяют полевые шпаты, пегматиты, сиениты другие горные породы. Плавни, введенные в керамическую массу, вначале действуют как отошающие материалы, а при достижении температуры размягчения (1150–1350 °С) – как плавни, способствующие образованию стекловидной фазы. В процессе обжига плавни образуют высоковязкий расплав, который снижает температуру обжига фарфора, повышает его плотность и механическую прочность.

К *новым нетрадиционным комплексным видам сырья* для изготовления фарфора относится фарфоровый камень Джаныджольского (Учкуртского) месторождения в Джалалабадской области Кыргызской Республики. Минеральный состав фарфорового камня Джаныджольского (Учкуртского) месторождения представлен каолинитом (13,3–24,4), кварцем (62,1–65,2) и смешаннослойными минералами.

Химический состав (%): SiO_2 – 74,3; Al_2O_3 – 14,75; Fe_2O_3 – 0,2; TiO_2 – 0,09; CaO – 0,24; MgO – 0,66; Na_2O – 0,32; K_2O – 3,78; ППП – 2,1.

Известно, что подобные породы издавна применяют для изготовления высококачественного фарфора в Китае и Японии.

Классический состав массы для изготовления твердого фарфора: 50 % глины и каолина, 25 % кварца, и 25 % полевого шпата. В зависимости от вида исходных компонентов этот состав изменяется в определенных пределах.

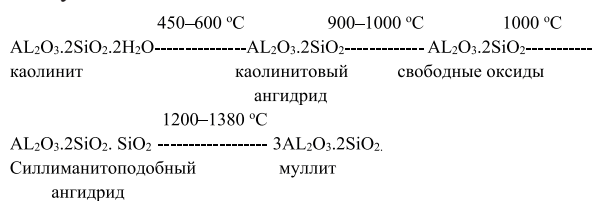
Согласно А.И. Августинику [1], химический состав твердого фарфора (в %): SiO_2 68, Al_2O_3 26, K_2O около 6. Коэффициент кислотности:

$$K.K. = \frac{R_2O}{R_2O + RO + R_2O_3}$$

Структура обожженного фарфора представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из стекловидной, кристаллической и газовой фаз.

Стекловидная фаза образуется при плавлении полевого шпата (частично кварца и других компонентов) и состоит из 70–80 % SiO_2 , 8–16 % Al_2O_3 , 8–12 % $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. В фарфоре её содержание колеблется: до 85 % в мягком, до 60 % – в твердом. Соединяя в одно целое структурные составляющие фарфорового черепка, стекловидная фаза обеспечивает его просвечиваемость. В то же время она несколько снижает термическую стойкость и механическую прочность фарфора из-за напряжений, возникающих на границах стекловидной и кристаллической фаз. Кристаллическая фаза образуется в результате сложных преобразований глинистых компонентов массы и кварца. Содержание кристаллической фазы в зависимости от состава фарфора изменяется в широких пределах, но не превышает 30 %.

Кристаллы муллита образуются при термической обработке в результате физико-химических превращений глинистых компонентов согласно следующей схеме:



Степень муллитации структуры фарфора зависит от природы и содержания глинистых компонентов, температуры обжига, продолжительности выдержки при максимальной температуре.

Зарождение их происходит при температуре около 1200 °С, при этом образуется первичный мелкий, субмикроскопический муллит. Значительно большее значение имеет вторичный муллит в виде игольчатых кристаллов длиной 2–6 мкм, образующихся при более высоких температурах. Кристаллы вторичного муллита фарфора существенно повышают его механическую и терми-

ческую стойкость. Содержание нерастворенного кварца в полевошпатовом расплаве колеблется от 8 до 18 %. Повышая механическую прочность, остаточный кварц в то же время снижает термическую стойкость вследствие модификационных превращений зерна кварца при нагревании и охлаждении.

При рассмотрении процессов, связанных с формированием фарфора, представляет интерес тройная диаграмма состояния Боуэна и Шерера $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Она показывает температуру тройной эвтектики, при которой начинается остекловывание фарфора, путь и последовательность выделения кристаллических фаз.

По схеме, разработанной Х.О. Геворкяном [2–4] процесс фарфорообразования может быть подразделен на пять периодов.

1 период характеризуется протеканием реакций в твердой фазе. Продуктами этого периода являются кварц, полевой шпат и каолининовый остаток, включающий муллит и избыточный кремнезем. Таким образом, в этом периоде наблюдаются превращения глинистых компонентов.

2 период наступает с появлением жидкой фазы за счет плавления полевого шпата. Образовавшийся расплав склеивает твердые частицы, вследствие чего растет механическая прочность обжигаемого материала.

3 период характеризуется уменьшением вязкости расплава за счет повышения температуры, усилением действия поверхностных сил на границах фаз и интенсивной усадкой.

4 период характеризуется взаимодействием полевошпатового расплава с кремнеземом каолининового остатка. В этот период образуется кремнезем-полевошпатовый расплав, заполняющий промежутки муллитовых кристаллов. Полевошпатовый расплав взаимодействует также с зернами кварца с образованием каемок жидкой фазы – расплава кварца в полевошпатовой жидкости.

5 период – диффузионный, соответствует периоду высокотемпературной выдержки и связан с микрогетерогенностью материала. В этот период происходит более равномерное распределение новообразований, рост кристаллов муллита в пределах полевошпатового расплава, значительное уменьшение размеров остаточного кварца.

Следует отметить, что в действительности не наблюдается столь четкая последовательность указанных процессов, поскольку существуют определенная неоднородность состава обжигаемого материала, перепады температур по толщине обжигаемого изделия и т. п. [4]. Однако познавательная ценность предложенной схемы от этого не уменьшается.

Таким образом, основные процессы фарфорообразования происходят при температуре выше 1000 °C после появления жидкой фазы, связанной с плавлением полевого шпата.

Образование фарфора сопровождается рядом физико-химических процессов, которые протекают сначала в твердофазном состоянии, а при повышенных температурах – в присутствии жидкой фазы.

Процесс спекания керамического материала зависит от многих факторов: начальной пористости изделия, количества образующейся жидкой фазы, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкостью, растворимости твердой фазы, строения твердой фазы жидкости и т. д. Полученный на завершающей стадии обжига фарфор на основе традиционных сырьевых материалов включает в себя следующие фазы: кристаллические (первичный и вторичный муллит, остаточный кварц и небольших количествах метастабильный кристобалит), стекловидную (кремнеземполевое стекло) и газообразную (замкнутые поры округлой формы).

Свойства фарфора определяются как его фазовым составом, так и структурой.

Положительное влияние на механическую прочность фарфора оказывает и муллит, что подтверждается работами П.П. Будникова, Х.О. Геворкяна [3] и др. Увеличение общего содержания муллита в фарфоре может быть достигнуто путем повышения содержания глинистых составляющих либо дополнительным введением в массу Al_2O_3 , которая, вступая в реакцию с кремнеземом, образует муллит.

Следует отметить, что наличие кварца и муллита оказывает влияние на свойства фарфора и приводит к зависимости его прочностных характеристик от других факторов, оказывающих влияние на процесс фарфорообразования с точки зрения повышения в нем кристаллических фаз – природы полевошпатового сырья и минерализаторов, режима и температуры обжига.

Заметное повышение механической прочности достигается и за счет повышения дисперсности исходных компонентов, что приводит к получению более мелкозернистой и однородной структуры фарфора.

В ряде работ отмечается отрицательное влияние на механические характеристики фарфора наличия в нем пористости. Наличие пор служит признаком недостаточного развития стекловидной фазы или высокой ее вязкости. Устранения этого явления можно достичь увеличением в массе содержания полевошпатовых минералов либо повышением температуры или длительности обжига, если речь идет о фарфоре определенного состава. Отсутствие пор

Таблица 1 – Технические параметры

Основные показатели	Фарфор С 110	Фарфор С 111
Плотность, не менее, г/см ³	2,45	2,45
Кажущаяся пористость, не более, %	0	1,50
Прочность на изгиб образца, не менее, МПа		
➤ неглазурованного	60	40
➤ глазурованного	70	-
Прочность на растяжение образца, не менее, МПа		
➤ неглазурованного	30	-
➤ глазурованного	35	-
Ударная прочность, не менее, кДж/м ²	1,80	1,30
Модуль упругости, не менее, 10 ³ МПа	60	-
Средний коэффициент термического линейного расширения при температуре, К ⁻¹ 10 ⁻⁶		
➤ от 20 до 100 °С	3–6	3–6
➤ от 20 до 600 °С	4–7	4–7
Средняя удельная теплоемкость при температуре от 20 до 100 °С, Дж/кг*К	800–900	800–900
Теплопроводность при температуре от 20 до 100 °С, Вт/м*К	1,0–2,5	1,0–2,5
Стойкость к термоударам, не менее, К	160	-
Электрическая прочность при частоте 50 Гц, не менее, МВ/м	25	-
Относительная диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	6–7	-
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц, не более 10 ⁻⁴	2,5	-
Удельное объемное сопротивление при постоянном токе, не менее, при температуре, Ω см:		
➤ 20 °С	10 ¹³	10 ¹³
➤ 200 °С	10 ⁸	10 ⁸
➤ 600 °С	10 ⁴	10 ⁴

обеспечивает высокую прочность, твердость изделий достигает 8-ми баллов по шкале Мооса.

Термическая устойчивость фарфора, его способность выдерживать температурные колебания без разрушения, является сложной функцией ряда его характеристик. Способность керамических материалов выдерживать резкие изменения температуры оценивается так называемым коэффициентом термической устойчивости. Для получения фарфора с повышенной термостойкостью необходимы, прежде всего, высокая прочность на разрыв и низкий коэффициент линейного расширения.

Учитывая значение коэффициентов линейного расширения фаз фарфора, можно заключить, что фарфор будет обладать повышенной термостойкостью при большем содержании в нем муллита и меньшем кварца.

Свойства фарфора как диэлектриков характеризуются в основном сопротивлением прохождению электрического тока в материале и на поверхности изолятора, диэлектрической проницаемостью, пробивной напряженностью и диэлектрическими потерями (таблица 1).

Одно из важнейших свойств фарфора – это белизна, оцениваемая количественно в виде инте-

грального спектрофотометрического показателя. Известно, что фарфор, отличающийся высокой белизной, можно получить на основе сырьевых материалов с низким содержанием оксидов железа и титана.

Повышение белизны фарфоровых изделий достигается различными способами [5, 6], к числу которых можно отнести совершенствование технологических процессов, а именно: удаление соединений железа из керамического сырья; применение нетрадиционных сырьевых материалов, в частности, минералов типа фарфоровых камней; введение в состав фарфоровой массы различных добавок-минерализаторов, повышающих растворимость железосодержащих соединений в стекловидной матрице и степень его гомогенизации и др.

Водопоглощение – способность материала поглощать и удерживать воду. Водопоглощение характеризует в основном открытую пористость, так как вода не проходит в закрытые поры. Водопоглощение материала не превышает 0,1 %.

Фарфор – это невероятной красоты материал. На протяжении веков из этого, обладающего прекрасными свойствами пластического материала,

было создано огромное количество разнообразных по формам и назначению предметов от бытового до космического назначения, от маленьких капельниц для туши, до монументальных деталей архитектурного убранства. Качественные фарфоровые изделия неподвластны времени, именно поэтому во всем мире так высоко ценятся антикварные сервизы, которым не одна сотня лет.

Литература

1. *Августиник А.И.* Керамика / А.И. Августиник. Л.: Стройиздат, 1975. 473 с.
2. *Геворкян Х.О.* Фарфор / Х.О. Геворкян. М.: Росгисместпром, 1955. 102 с.
3. *Будников П.П.* Обжиг фарфора / П.П. Будников, Х.О. Геворкян. М.: Стройиздат, 1972. 112 с.
4. *Рабухин А.И.* Основы технологии керамики и огнеупоров / А.И. Рабухин. М.: РХТУ им. Менделеева, 2001. 176 с.
5. *Крючков Ю.Н.* Структурная однородность фарфоровых изделий / Ю.Н. Крючков, Т.Л. Неклюдова // Стекло и керамика. 2016. № 10. С. 19–23.
6. *Рассулов В.А.* Центры фотолюминесценции в фарфоре / В.А. Рассулов, Р.А. Платова, Ю.Т. Платов // Стекло и керамика. 2016. № 11. С. 22–26.