

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФАРФОРОВЫХ КЕРАМИК ИЗ МЕСТНЫХ КОМПОНЕНТОВ

КНУ им. Ж.Баласагына, Бишкек, ул. Фрунзе, 547, Кыргызская Республика

Производство в Кыргызской Республике (КР) импортозамещающих изделий электрокерамики может быть рентабельным только при использовании местных сырьевых компонентов. Однако, местное керамическое сырье, особенно - глины, существенно отличаются по минеральному и химическому составу от традиционно используемых в производстве электротехнического фарфора [1,2] компонентов.

Известно [3,4], что прочностные и электрические характеристики керамик определяются их составом и структурой. Формирование структуры фарфора в процессе обжига происходит в несколько стадий [4,5], и температурно-временная кинетика этого процесса существенно зависит от состава исходной шихты и содержания в ней примесей. Наши исследования и опыт работы существующих керамических производств показывают, что на основе местного сырья возможно получение электрофарфора с хорошими механическими и удовлетворительными электроизоляционными свойствами. Однако типы кристаллических структур в керамике из местных компонентов практически не изучены. В связи с этим задачей данной работы было изучение кинетики формирования кристаллических структур в процессе обжига керамики из местных компонентов. Информация об этом необходима для выявления возможностей дальнейшего улучшения физико-механических характеристик производимых в КР керамик.

Основными элементами структуры фарфора являются [3-5]:

Остаточный кварц SiO_2 , не растворившийся в процессе обжига. Количество его зависит от состава шихты и степени ее измельчения.

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, образующийся при высоких температурах путем реакции между кварцем и оксидом алюминия Al_2O_3 , который содержится в продуктах распада глинистого минерала-каолинита и в полево шпате. Объемная доля этой основной кристаллической фазы фарфора зависит от состава шихты, условий обжига и присутствия добавок- минерализаторов, ускоряющих реакцию.

Аморфная стеклофаза, возникающая при затвердевании кварц - полевошпатного расплава. Объемная доля ее даже в твердых сортах фарфора превышает 50%. Эта фаза в значительной мере определяет электроизоляционные характеристики керамики.

Остаточные поры, сосредоточенные, в основном, в стеклофазе. В фарфоре пористость колеблется в пределах от 1 до 10% и более, в зависимости от технологии подготовки массы, формования, обжига. От пористости зависят прочность, теплопроводность и другие свойства керамик и огнеупоров.

Физико-механические характеристики керамики определяются составом и свойствами твердых фаз, их удельными объемами и величиной остаточной пористости [4]. Соотношение между компонентами структуры зависит от состава массы, содержания в ней примесей или добавок, степени измельчения компонентов и условий обжига [5].

Изучали керамическую массу на основе местных тугоплавких глин, которые отличаются от традиционного сырья пониженным содержанием оксида алюминия и повышенным - свободного кварца и ряда примесей [6]. Состав шихты: глина Кара-

Киче-60-65%, полевой шпат-25%, фарфоровый череп- 15-10% (по массе). Для улучшения пластичности массы часть глины (5%) заменялась специальными добавками. Содержание оксида алюминия в исследуемой керамике (23,7%) близко к его концентрациям в массах для высоковольтного фарфора [3].

Образцы для испытаний согласно [7] формовали экструзией вакууммированной массы влажностью 16-18%, сушили, и обжигали в интервале температур 400-1150⁰С. При всех температурах обжига применяли изотермическую выдержку 2 часа; температура в лабораторной печи поддерживалась микропроцессорным терморегулятором Omron-5GN с точностью до 1⁰С. После каждого обжига определяли прочность на изгиб, усадку и другие характеристики.

Кристаллическую структуру изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. Рентгенограммы многих силикатных соединений (глин, полевых шпатов и др.) содержат дифракционные максимумы в области малых углов вольф-брегговских отражений, соответствующих большим межплоскостным расстояниям (3...15А). Для увеличения углового разрешения в этой области использовали рентгеновскую трубку с железным анодом. Из-за низкой интенсивности дифракционных отражений съемку вели без фильтров и монохроматора. Бета-линии выделяли аналитически [8].

Наиболее информативной частью в плане идентификации кристаллических фаз является область малых и средних углов отражений, поэтому дифрактограмма записывалась в области углов 2 θ от 13⁰ до 80⁰. на двух координатном самописце ENDIM-600. Щель счетчика перемещалась со скоростью 0,5-1⁰/мин, отметки углов 2 θ фиксировались через 1⁰. Образцы для РФА в виде дисков диаметром 25 и толщиной 2-3 мм готовили прессованием исходной шихты в металлической пресс-форме. Так как у некоторых керамик наблюдается обогащение поверхностного слоя стеклофазой, то после спекания поверхность образцов шлифовали на глубину 0,2-0,3 мм.

Сравнение дифрактограмм местных тугоплавких глин с дифрактограммами импортных качественных глин и каолинов показывает, что местные глины, в основном, каолинитовые, с высоким содержанием свободного кварца. Месторождения глин в порядке возрастания концентрации каолинита можно расположить в ряд: Согуты – Кара-Киче – Кок-Мойнок – Чоко-Булак. Профиль линии (001) каолинита свидетельствует о том, что в местных глинах этот минерал по дисперсности и степени кристалличности ближе к малопластичным каолинам, чем к высокопластичным глинам типа Ново-Райской. Недостаточно высокая дисперсность каолинита и обуславливает, видимо, низкую пластичность местных тугоплавких глин, что требует повышенного (60-65%) содержания их в керамических массах.

На основе изучения зависимости фазового состава и свойств керамики от температуры обжига, можно отметить следующее.

1. Каолинит в местных глинах полностью разлагается в интервале температур обжига 500-600⁰С, что соответствует имеющимся в литературе данным [4,5]. Образующиеся при распаде каолинита метастабильные фазы существуют в температурном интервале 600-1050⁰С.

2. Растворение кварца начинается уже при 850⁰С (рис.1).

Зависимость интенсивности линий кварца от температуры (рис. 1.) свидетельствует о том, что с повышением температуры обжига количество кристаллического кварца в керамике резко уменьшается, соответственно, повышается количество кварца, растворенного в расплаве (часть которого из жидкой фазы затем идет на формирование кристаллов выделяющегося муллита).

В первом приближении интенсивность линий на дифрактограмме пропорциональна концентрации соответствующей кристаллической фазы в исследуемом образце [8].

Если I_{qs} – интенсивность линии кварца в исходном («сыром») образце, I_q – интенсивность той же линии в образце после обжига, то относительное изменение концентрации кристаллического кварца в результате его растворения расплавом стеклофазы будет пропорционально отношению $(I_{qs}-I_q)/I_{qs}$.

Интенсивности линий кварца и полевого шпата

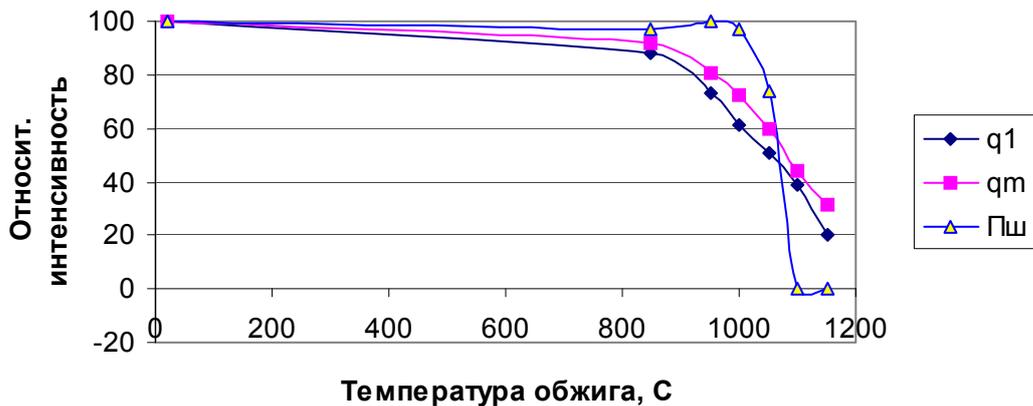


Рис.1. Зависимость интенсивности линий кварца q1 (угол дифракционного максимума $2\theta = 26,3^{\circ}$), qm ($2\theta = 33,7^{\circ}$) и полевого шпата (Пш) от температуры обжига керамики. Интенсивности соответствующих линий в образце без обжига приняты за 100%.

На рис.2. представлена зависимость логарифма этого отношения для двух линий кварца от $1/RT$, где R – универсальная газовая постоянная ($R = 0.008314$ кДж/моль*К) и T – температура обжига в Кельвинах.

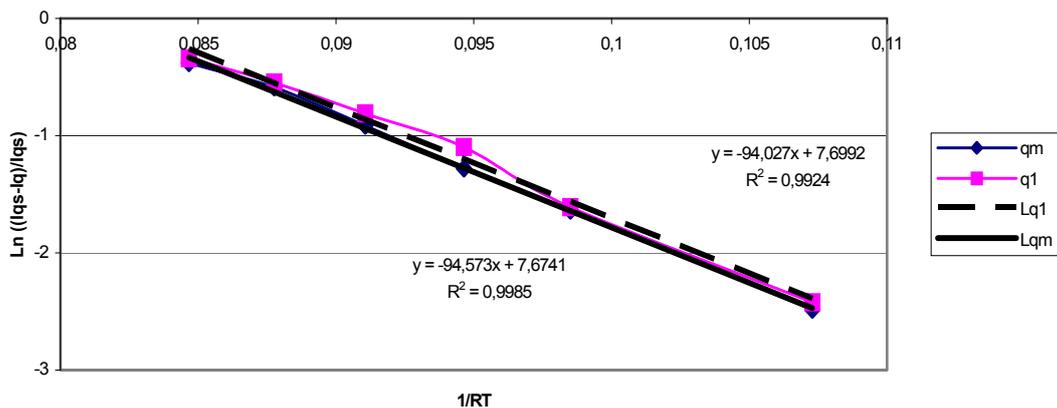


Рис. 2. Зависимость логарифма изменения относительной интенсивности линий кварца q1 и qm от $1/RT$ в интервале температур обжига $850-1150^{\circ}\text{C}$.

Из рис.2 видно, что экспериментальные данные для обеих линий достаточно хорошо (коэффициент определенности $R^2 = 0,99$) соответствуют линейному уравнению регрессии вида $\text{Ln}((I_{qs}-I_q)/I_{qs}) = K_0 + (-Q/RT)$

Следовательно, температурная зависимость константы скорости реакции K может быть описана уравнением Аррениуса [4]

$$K = K_0 \exp(-Q/RT)$$

Угловым коэффициентом уравнения регрессии соответствует условной энергии активации Q процесса в 94 кДж.

Полное растворение частиц полевого шпата происходит в узком диапазоне температур – 1050 – 1100⁰С, который значительно ниже температуры начала плавления его в стандартном фарфоре (1140⁰С) [4].

Температура начала образования основной кристаллической фазы фарфора – муллита (950⁰С) примерно соответствует известным данным (1000⁰С) [4]. Концентрация его увеличивается с повышением температуры обжига вплоть до начала пережога (рис.3). Видимо, в исследуемой керамике процесс муллитообразования полностью не завершается, и это указывает на существование резерва повышения прочности.

Аналогичные изменения фазового состава характерны и для стандартного фарфора [3-5], но в изучаемой керамике все высокотемпературные процессы, протекающие с участием жидкой фазы (расплава), происходят при более низких температурах и с более высокой скоростью. Это обстоятельство указывает на пониженную вязкость расплава и более высокую диффузионную подвижность в нем молекул компонентов.

Усадка образцов, прочность керамики на изгиб, как и содержание в ней муллита. Для наглядности значения усадки увеличены в пять раз. зависят от температуры обжига (рис.3).

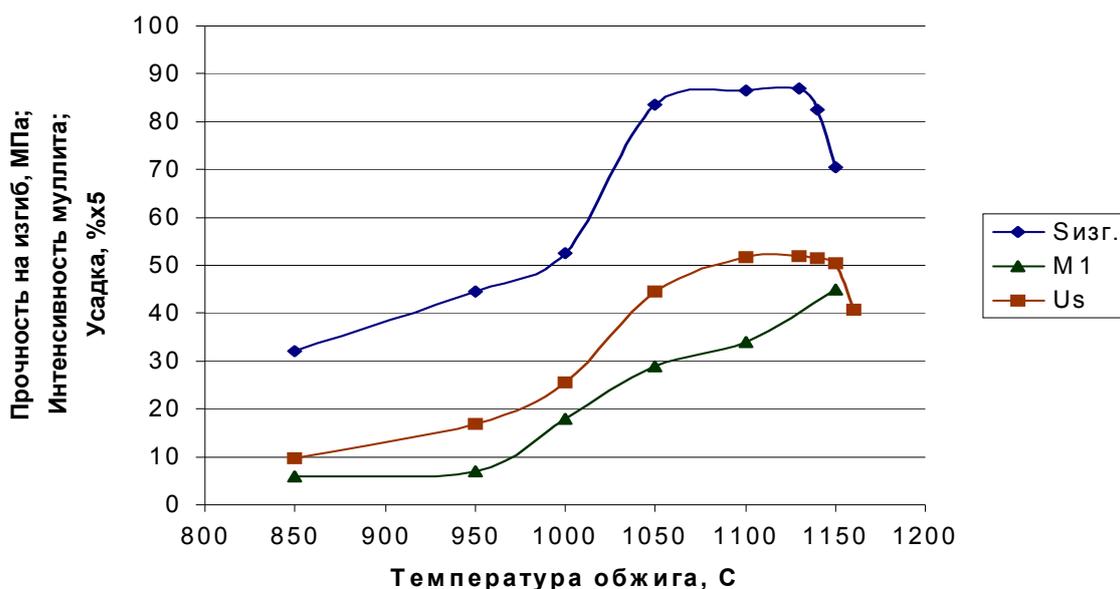


Рис. 3. Зависимость прочности на изгиб (Sизг), интенсивности линии муллита (M1) и усадки (Us) от температуры обжига массы.

Из данных рис. 3 видно, что уже после обжига при 850⁰С керамика имеет заметную прочность на изгиб (32 МПа) при огневой усадке всего в 2%. Видимо, уже при такой температуре появляется жидкая фаза, цементирующая после затвердевания частицы кристаллических фаз. С повышением температуры обжига от 950 до 1050⁰С прочность интенсивно растет, затем рост ее замедляется и в интервале температур 1100 - 1130⁰С она достигает максимального значения 83 – 87 МПа. Согласно стандартам на керамические электротехнические материалы такой уровень прочности вполне соответствует требованиям ГОСТ 20419-83 [9] для материалов подгруппы 112 – силикатный фарфор высокой прочности.

При 1140⁰С и выше наступает пережог, прочность падает, усадка также уменьшается. Сравнение кривых рис.3. показывает, что между изменением прочности и изменением усадки с температурой обжига имеется некоторая корреляция. В то же время рост концентрации муллита в интервале температур плотного спекания (1100 - 1140⁰С) заметного влияния на прочность образцов не оказывает. Следовательно, прочность этой керамики в большей мере определяется уплотнением образца, нежели концентрацией муллита.

Результаты исследования структуры и свойств керамики указывают на необходимость корректировки состава массы на предмет повышения температуры обжига ее. Можно ожидать, что при более высоких температурах обжига повысится концентрация муллита, что должно благоприятно отразиться на свойствах керамики.

Известно [4,5], что увеличение числа компонентов обычно приводит к снижению температуры плавления системы. По сравнению с высококачественными огнеупорными глинами, используемыми для производства фарфора, местные тугоплавкие глины имеют повышенное содержание оксидов натрия, калия, кальция, магния, железа [6], которые при нагреве образуют с продуктами распада каолинита, кварцем и полевым шпатом легкоплавкую многокомпонентную эвтектику. Вязкость этой эвтектики, в отличие от кварц – полевошпатного расплава в стандартном фарфоре, низкая, что ускоряет процессы уплотнения порошковой массы, растворения продуктов распада каолинита и реакцию образования муллита. Однако этот же фактор приводит к уменьшению интервала температур обжига, в пределах которого возможно получение плотно спеченной керамики с высокими прочностными характеристиками. Если для стандартного фарфора интервал температур обжига обычно не менее 150-200⁰С, то для керамики из местных глин он сужается до 20-30⁰С, что осложняет ее производство.

Проведенные исследования показывают, что структура керамики из местных компонентов аналогична структуре традиционного фарфора. Однако примеси, содержащиеся в местных глинах, интенсифицируют процессы спекания, и формирование структуры керамики завершается при значительно более низких температурах (1075-1140⁰С), чем в стандартном фарфоре (1300-1400⁰С). Это обстоятельство позволяет производить из местного сырья достаточно качественную электрокерамику при существенно меньших энергетических затратах.

Литература

1. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики. - Бишкек, 1995. - 394 с.
2. Жекишева С.Ж. Сырьевая база и перспективы развития керамической промышленности Кыргызстана. - Фрунзе: КыргызВИИНТИ, 1989. - 60 с.
3. Августинник А.И. Керамика. - Л.: Стройиздат, 1975.- 592 с.
4. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М.: Стройиздат, 1967.- 498 с.
5. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики. – М.: Госстройиздат, 1959.-396 с.
6. Жекишева С.Ж. Использование глин Кара-Киче в производстве керамических изделий. - Бишкек: Илим, 1994. - 64 с.
7. ГОСТ 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. - М.: Издательство стандартов, 1987.
8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ. – М.: Металлургия, 1970. –107 с.
9. ГОСТ 20419-83. Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования. - М.: Издательство стандартов, 1986.