

УДК 666.3:549.642.41 (575.2) (04)

## КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ

*А.Н. Айтимбетова* – ст. преподаватель,  
*О.Н. Каныгина* – докт. физ.-мат. наук, проф.,  
*В.М. Лелевкин* – докт. физ.-мат. наук, проф.

Basic crystal phases of porous wollastonite ceramics are quite certain. The authors offer a qualitative model of phase change during a sintering process.

В настоящее время проницаемые керамические материалы из-за своей химической, структурной и термической стабильностей в жидких и газообразных средах широко используются в качестве фильтров для очистки сред, катализаторов и мембран, адсорбентов и теплообменников. Благодаря игольчатому габитусу частиц применение волластонита позволяет создать в керамической матрице пространственный каркас из взаимно переплетенных игл, что придает изделию постоянство размеров и высокую прочность при большой пористости.

Наиболее важным процессом термической обработки керамического материала, определяющим формирование его структуры и эксплуатационные свойства, является спекание. В процессе спекания гетерофазная система претерпевает различные физико-химические превращения, сопровождающиеся в характерных температурных интервалах тепловыми эффектами и массообменными процессами различной природы. Теплофизические процессы, происходящие на различных стадиях спекания, определяют фазовый состав, структуру и свойства получаемой керамики. Эволюция мезо- и микро-структуры прослеживается по изменению фазового состава пористой керамики, содержащей волластонит, глинистую связку и наполнители (кварцевый песок, кварцевое стекло или шамот).

Фазовый состав волластонитовой керамики, обожженной при 1150 °С,  $\tau = 3$  час.

Как показал эксперимент, в процессе обжига при 1125°С низкотемпературные поли-типы – волластонит (триклинный) и параволластонит (моноклинный) – обратимо переходят в псевдоволластонит, что сопровождается эндотермическим эффектом [1–3]. Теплота полиморфного перехода равна 46,85 кДж/кг [4]. В небогатом волластоните при 930–960°С происходит экзотермическое разложение основной примеси – кальцита, что термоактивирует процесс образования промежуточных соединений [4–5]:



Для определения кристаллических фаз продуктов обжига волластонитовой керамики и нахождения их количественного соотношения проведен рентгенофазовый анализ дифрактограмм. Штрих-рентгенограммы образцов системы волластонит (50%) – наполнитель (30%), обожженных при 1150°С, представлены на рис. 1. Содержание муллита и кальцита в полифазных системах установлено на пределе чувствительности метода (около 5%). Фазовый состав указанных образцов приведен в таблице.

Как следует из рис. 1, в системах волластонит – кварцевый песок и шамот линии с максимальной интенсивностью соответствует плоскость  $(20\bar{2})$ . Смещение максимума интенсивности свидетельствует о подвижности иголок вола-

Наполнитель	Содержание фазы, о.е.				
	Волластонит	Кварц	Кристобалит	Анортит	Аморфная фаза
Кварцевый песок	0,70	0,25	–	–	0,05
Кварцевое стекло	0,65	–	0,10	–	0,25
Шамот	0,60	0,05	–	0,20	0,15
Без наполнителя	0,55	0,20	–	0,15	0,10

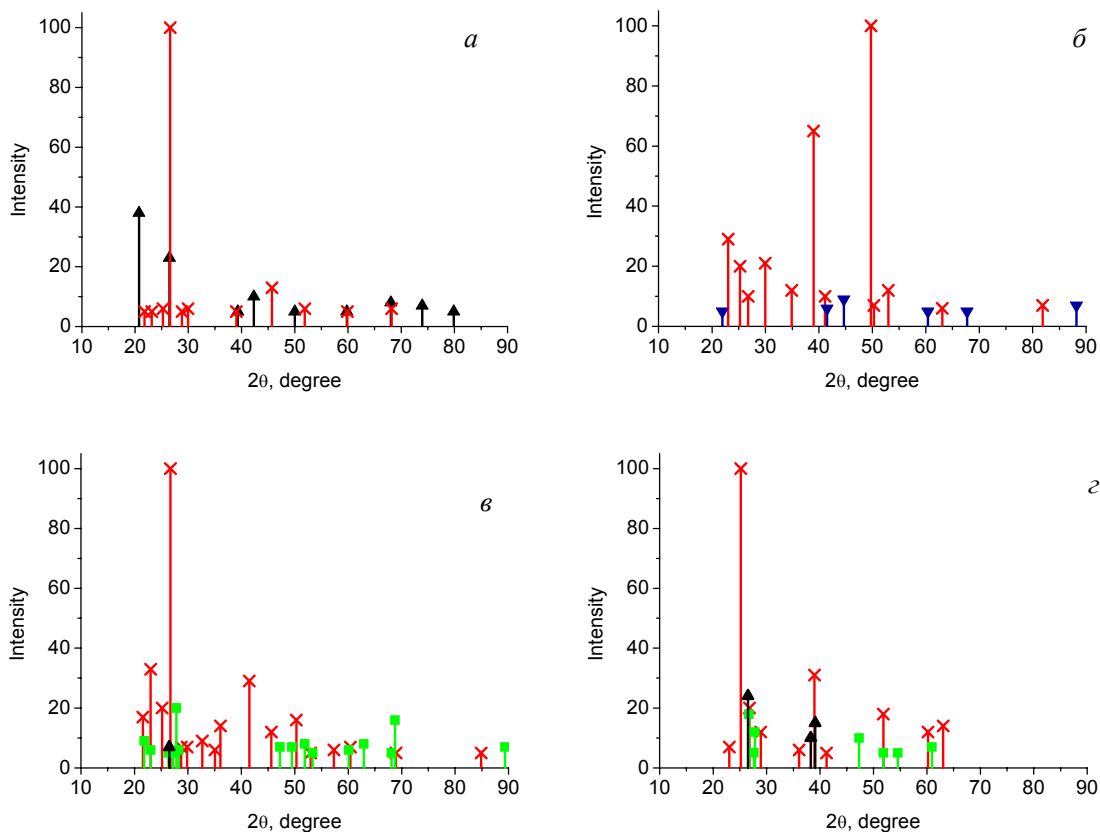


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма образцов волластонитовой керамики (1150°C), содержащих 30% кварцевого песка (а), кварцевого стекла (б), шамота (в) и глины Кара-Кече (без наполнителя) (г):

× – волластонит, ▲ – кварц, ▼ – кристобалит, ■ – анортит.

стонита и наличия текстуры. В системе с кварцевым стеклом они выстраиваются вдоль направления [040], при отсутствии наполнителя – вдоль [002].

Полученные данные можно представить в виде качественной модели структурообразования в пористой волластонитовой керамике в различные периоды обжига:

в первом (температурный интервал от 20 до 120–160°C) основным теплофизическим процессом является испарение слабо связанной воды, происходит равномерный прогрев массы и на термограммах наблюдается первый эндозффект;

второй период (температура изменяется до 450°C) сопровождается интенсивным образованием пор за счет выделения газов, обра-

зующихся при выгорании органических примесей. Начиная с 500 до 570°C происходит основное удаление конституционной воды, входящей в состав каолинита. Скорость подъема температуры в этом интервале может быть значительной вследствие большой пористости материала, способствующей беспрепятственному удалению воды [6].

Первые два периода протекают одинаково для всех исследуемых систем, потому что не происходит существенных изменений в фазовых составах остальных компонент образцов. Дальнейшее увеличение температуры активизирует теплофизические процессы структурообразования, зависящие от типа наполнителя;

третий период спекания для образцов с частицами кварца (рис. 2) начинается с полиморфного превращения диоксида кремния при 573°C [4, 7]:



Это эндотермическое превращение сопровождается изменением в объеме на 0,00494 м<sup>3</sup>/кг [1] и происходит без коренной перестройки решетки. Классический медленный (вследствие полной перестройки кристаллической решетки) эндотермический переход  $\alpha$ -кварца в  $\alpha$ -тридимит не наблюдается. Согласно [8], фазовый переход в отсутствие некоторых примесей может не происходить. Полифазная система к концу третьего периода спекания (900°C)

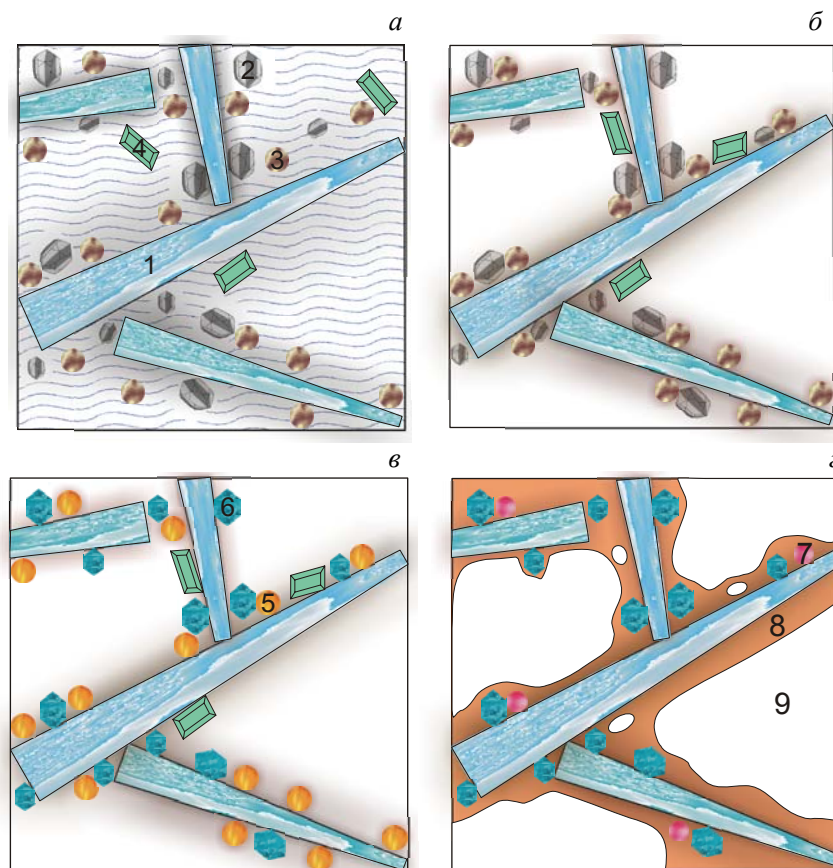


Рис. 2. Качественная модель структурообразования при спекании системы волластонит – кварцевый песок: а – первый, б – второй, в – третий, г – четвертый периоды (1 – волластонит, 2 –  $\beta$ -кварц, 3 – каолинит, 4 – кальцит, 5 – метакаолинит, 6 –  $\alpha$ -кварц, 7 – муллит, 8 – стеклофаза, 9 – пора).

содержит игольчатые кристаллы волластонита, кальцит,  $\alpha$ -кварц, метакаолинит, отсутствует стекловидная фаза (рис. 2 в);

четвертый период начинается с температуры появления жидкой стеклофазы – 870–900°C – и заканчивается температурой спекания. Он характеризуется сложными энергоемкими теплофизическими процессами: разложением кальцита при 930–960°C и полиморфным превращением волластонита при 1125°C. При взаимодействии волластонита со стеклофазой иголки волластонита частично растворяются, обогащая легкоплавкую эвтектику ионами кальция. К концу обжига содержание  $\alpha$ -волластонита составляет 0,70. Метакаолинит к концу обжига превращается большей частью в

аморфный кремнезем (0,05) или кристаллизуется в первичный муллит и  $\alpha$ -кварц. Частицы кварца к концу периода частично оплавляются, и их доля по завершению обжига составляет 0,25. Фазовый состав представлен частично оплавленными иголками  $\alpha$ -волластонита, зернами  $\alpha$ -кварца и расплавом аморфного кремнезема (рис. 2 г).

Для гетерофазной системы волластонит – кварцевое стекло (рис. 3) структура в течение третьего периода спекания остается неизменной. Согласно [9], кварцевое стекло в отсутствии минерализаторов может переходить в метакристаллит при 1000°C, переход заметно ускоряется при 1200–1300°C и весьма интенсивен при температурах выше 1500°C. В при-

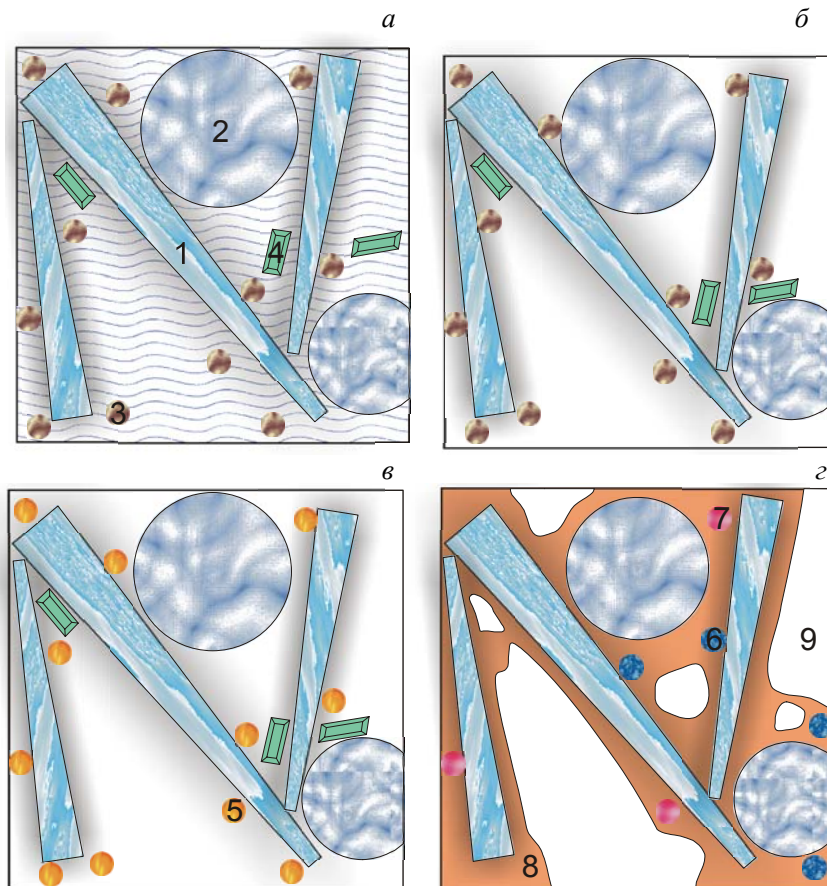


Рис. 3. Качественная модель структурообразования при спекании системы волластонит – кварцевое стекло: а – первый, б – второй, в – третий, г – четвертый периоды (1 – волластонит, 2 – кварцевое стекло, 3 – каолинит, 4 – кальцит, 5 – метакаолинит, 6 – кристобалит, 7 – муллит, 8 – стеклофаза, 9 – пора).



сутствии минерализаторов возможен переход кварцевого стекла сначала в метакристобалит при температурах выше 850°C, а затем – в α-тридимит. Фазовый анализ показывает, что за время обжига аморфное кварцевое стекло частично кристаллизуется в β-кристобалит, содержание которого к концу спекания составляет 0,10. Относительная доля волластонита для образцов с кварцевым стеклом больше, чем в первой системе, и составляет 0,65. По завершению спекания волластонитовая керамика содержит частично оплавленные иголки α-волластонита, зерна аморфного кварцевого стекла, кристаллы кристобалита и расплав аморфного кремнезема (рис. 3 г).

Для системы волластонит – шамот (рис. 4) структура в течение третьего периода спекания не изменяется. Шамот содержит кристаллическую ( $Al_2O_3$  – 33%) и стекловидную фазы. Стекловидное тугоплавкое вещество, составляющее около 50% по массе, состоит из кремнезема [10]. В четвертом периоде спекания появляется анортит – алюмосиликат кальция  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (рис.4 г), причем образование его проходит как по диффузионному механизму в твердой фазе с формированием “первичного” мелкокристаллического алюмосиликата, так и путем кристаллизации из насыщенного расплава “вторичных” кристаллов длиннопризматического, таблитчатого, иголь-

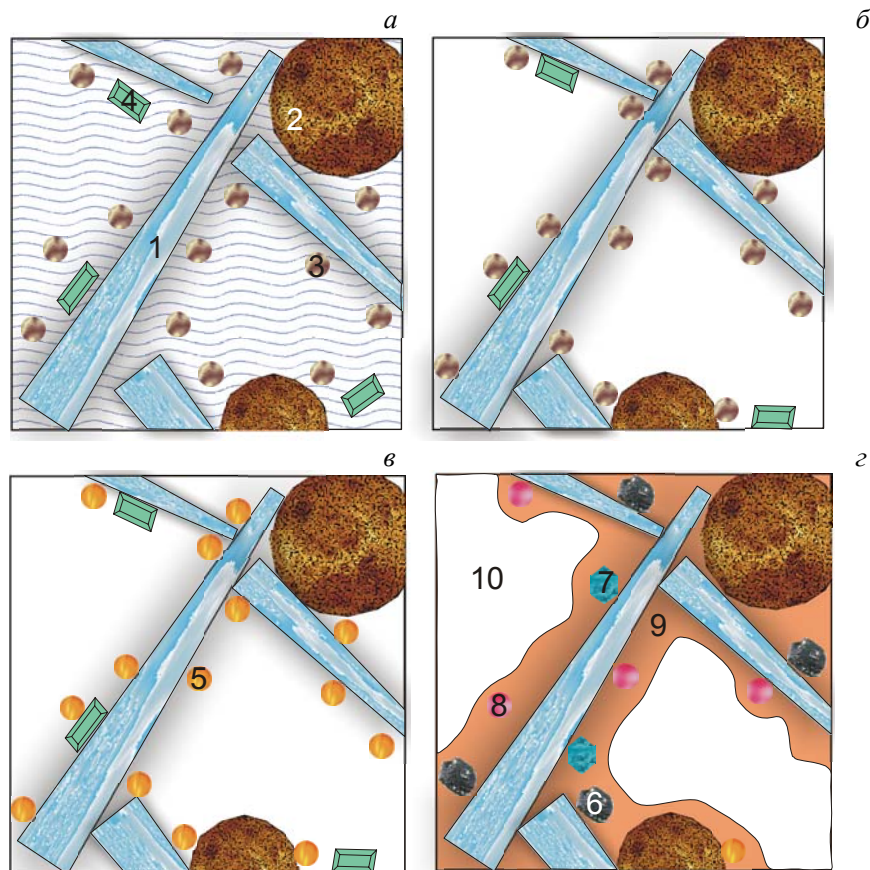


Рис. 4. Качественная модель структурообразования при спекании системы волластонит – шамот: а – первый, б – второй, в – третий, г – четвертый периоды (1 – волластонит, 2 – шамот, 3 – каолинит, 4 – кальцит, 5 – метакаолинит, 6 – анортит, 7 – α-кварц, 8 – муллит, 9 – стеклофаза, 10 – пора).

чатого габитуса [11]. Содержание анортита по завершению спекания составляет 0,20, а доля кварца – 0,05. Стеклофаза, входящая в состав шамота, способствует увеличению легкоплавких эвтектик и интенсивному растворению иголок волластонита. Объемная доля волластонита уменьшается до 0,60. Структура системы (волластонит – шамот) по окончанию спекания содержит оплавленные иголки  $\alpha$ -волластонита, зерна  $\alpha$ -кварца, расплав аморфного кремнезема и новообразованные кристаллы анортита (рис. 4 г).

При отсутствии наполнителей и большем содержании глинистой компоненты в третьем периоде обжига необходимо учитывать полиморфное превращение кварца, содержание которого в глине составляет примерно 62%. Легкоплавкие эвтектики ускоряют растворение иголок волластонита. К концу спекания объемная доля волластонита минимальна – 0,55, а кварца – 0,2, вследствие большого содержания в глине. Присутствие в глине  $Al_2O_3$  приводит к кристаллизации анортита на последней стадии спекания. Объемная доля анортита составляет 0,10. Таким образом, продуктами четвертого периода обжига являются более оплавленные иголки  $\alpha$ -волластонита, зерна  $\alpha$ -кварца, незначительная доля анортита и расплав аморфного кремнезема и глинозема.

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что кристаллические фазы гетерогенных структур состоят из волластонита, кварца, кристобалита и анортита, доля которых зависит от исходного состава системы. Наибольшая доля волластонита (0,70) наблюдается в образцах с кварцевым песком, а аморфной фазы (0,25) – с кварцевым стеклом. В отсутствие

наполнителей система наиболее активно растворяет иголки волластонита.

#### Литература

1. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пашенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 386 с.
2. Волластонит / В.П. Петров, Е.Д. Белянкина, М.А. Лицарев и др. – М.: Наука, 1982. – 107 с.
3. Демиденко Н.И., Подзорова Л.И., Розанова В.С., Скороходов В.А., Шевченко В.Я. Волластонит – новый вид природного сырья // Стекло и керамика. – 2001. – №9. – С. 15–17.
4. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.Р. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
5. Ралко А.В., Крупа А.А., Племянников Н.Н., Алексенко Н.В., Зинько Ю.Д. Тепловые процессы в технологии силикатов. – Киев: Вища шк., 1986. – 232 с.
6. Кулбеков М.К., Алдекеева Д.Т. Тепловые эффекты при обжиге и температурные характеристики глиняных материалов полиминерального состава / Стекло и керамика. – 1996. – №1–2. – С. 39–41.
7. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
8. Кингери У.Д. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1964. – 534 с.
9. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.
10. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
11. Балкевич В.Л., Когос А.Ю., Клигер А.Б., Перес Ф.С., Смирнитский А.М. Спекание керамических масс с природным и синтезированным волластонитом / Стекло и керамика. – 1988. – №1. – С. 19–21.