

ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕАТИТОВЫХ МАСС ПРИ ОБЖИГЕ

П. Г. УСОВ, Ю. И. НЕСТЕРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Стеатитовые изделия изготавливаются из синтезированных масс. Сначала синтезируется метасиликат магния обжигом талька, а затем на его основе или с добавкой небольших количеств сырого талька составляется масса, которая также подвергается обжигу. Из размолотой синтезированной массы с органической связкой методом горячего литья под давлением или прессованием формуется изделия, конечные свойства которых формируются также обжигом. Тальк или масса на его основе при синтезе обжигаются при более высоких температурах, чем обжиг сформованных изделий. Эта разница для различных масс составляет от 50 до 120°C. Обжиг талька и синтезированной массы на его основе производится при более высоких температурах, для того чтобы сложный фазовый состав массы оставался неизменным при изготовлении из нее изделий. Обжиг стеатитовых масс производится по таким режимам, которые обеспечивают наиболее полное протекание реакций фазообразования, приближая систему к равновесному состоянию, и создают благоприятные условия для образования совершенных с минимальным количеством дефектов решеток кристаллов образующихся фаз. Некристаллизующаяся часть массы при охлаждении полностью отжигается, затвердевая в виде стекла. Такая масса обладает минимальным запасом свободной энергии и малой реакционной способностью. Особенностью процесса спекания изделий при обжиге из таких масс является отсутствие химических реакций, имеющих место при обжиге изделий из минерального, предварительно необработанного обжигом сырья.

По данным П. О. Грибовского [1], использование синтезированных таким методом масс для изготовления изделий стабилизирует процесс спекания, обеспечивает возможность сокращения длительности обжига и уменьшает объемные изменения (усадки), претерпеваемые полуфабрикатом при обжиге. Анализ плавкости стеатитовых масс, а также и изделий из них показывает, что они при обжиге спекаются в очень коротком температурном интервале. Существующий режим синтеза масс не способствует повышению их реакционной способности и расширению интервала спекания. Чтобы получить массу с повышенной реакционной способностью при обжиге, необходимо добиваться наибольшего разупорядочения решеток ее кристаллической фазы, чтобы кристаллы как можно дальше находились от совершенства и имели наибольшее количество дефектов. Известно, что реакционная способность твердых

веществ в очень большой степени зависит от их дисперсности и степени кристалличности, так как этими свойствами в значительной мере определяются структурно-чувствительные процессы диффузии, посредством которых обычно и осуществляются протекаемые реакции. П. П. Будников и А. М. Гинстлинг [2] пишут, что скорость спекания зависит от степени совершенства кристаллической структуры тела. Скорость спекания кристаллического тела, имеющего далекую от равновесной структуру решетки, значительно, в сотни раз больше скорости спекания мало искаженных кристаллов. Вероятно, разупорядочение структуры кристаллов можно использовать как метод повышения реакционной способности масс при обжиге. При этом полностью удастся сохранить положительные свойства синтезированной массы: постоянство состава, возможность стабилизации процесса спекания, малые объемные изменения изделий при обжиге и другие.

Разупорядочение структуры кристаллических фаз практически может быть получено различными методами: механическим — путем размалывания до тонкого состояния, термическим — тепловой обработкой при разных режимах и другими. Некоторые данные в этом направлении приводятся в настоящей работе. Исследования выполнены со стеатитовой массой состава:

- 1) талька Онотского месторождения, обожженного при 1320°C —48%,
- 2) талька Онотского месторождения, сырого — 32%,
- 3) углекислого бария — 15%,
- 4) Часов-Ярской глины — 5%.

Режим обжига изделий — типовой.

Влияние тонкости помола массы нормального приготовления на спекаемость изделий приведено в табл. 1. Видно, что грубодисперсные массы спекаются труднее. Изделия из массы с размером частиц мельче 0,063 мм достигают полного спекания при температуре 1250°C , примерно на 30°C ниже температуры спекания изделий из массы с размером частиц мельче 0,088 мм, еще труднее спекаются изделия из массы, размолотой до полного прохождения через сито с отверстиями в 1 мм. Важным является то, что при обжиге изделий из масс тонкого помола (—0,063 мм) при спекании, особенно при температурах, близких к полному спеканию, наблюдается небольшой разрыв между истинной и кажущейся пористостью (табл. 2), что является благоприятным для получения плотных структур. При обжиге изделий из масс более грубого помола, при температурах, близких к полному спеканию, разрыв между истинной и кажущейся пористостью возрастает по мере уменьшения дисперсности помола, что приводит к затруднению или к невозможности получения плотных структур при обжиге, поскольку кажущаяся пористость раньше достигает нулевых значений. Из опытных данных также следует, что в изделиях, приготовленных из массы одного состава, но разной тонкости помола, невозможно получить одинаковую плотность структуры при обжиге по одному режиму. Представляет интерес выяснить влияние низкотемпературного обжига стеатитовой массы на ее реакционную способность, поскольку высокую степень неупорядоченности структуры кристаллических фаз дает тальк при обжиге на температуры его разложения — 1000 — 1200°C . Для исследования готовилась масса на сыром тальке и обжигалась при температурах 1000, 1100 и 1200°C . После размалывания до тонины минус 0,063 мм из них формовались изделия прессованием на парафиновой связке при тех же параметрах, что из обычной массы.

Изделия из масс, обожженных при температурах 1000 и 1100°C , имеют более низкую температуру начала спекания, но труднее формуются, имеют высокую начальную пористость и при обжиге дают боль-

Таблица 1
Изменение свойств изделий при обжиге и поведении при обжиге изделий из масс разной крупности помола

Температура обжига, °C	Масса, размолотая до 1,0 мм						Масса, размолотая до 0,088 мм						Масса, размолотая до 0,063 мм				
	объемн. вес, г/см³	водопогл. в %	усадка по диаметру, в %	усадка по высоте, в %	предел прочности при сжатии кг/см²		объемн. вес, г/см³	водопогл. в %	усадка по диаметру, в %	усадка по высоте, в %	предел прочности при сжатии кг/см²		объемн. вес, г/см³	водопогл. в %	усадка по диаметру, в %	усадка по высоте, в %	предел прочности при сжатии кг/см²
900	1,98	16,9	0,0	0,0	85		2,08	14,9	0,0	0,0	221		2,10	13,5	0,0	0,0	850
1000	2,01	16,1	0,0	0,0	132		2,11	13,8	0,0	0,0	365		2,15	13,3	0,75	0,0	940
1100	2,08	12,5	0,0	0,0	246		2,15	12,5	0,0	0,0	462		2,24	11,0	1,70	1,80	1000
1200	2,11	12,2	0,69	1,38	287		2,36	8,9	2,76	3,53	625		2,70	2,5	9,0	9,60	1590
1250	2,13	10,7	1,38	2,09	435		2,49	6,1	5,52	5,52	1000		2,98	0,001	9,2	10,8	2760
1280	2,34	3,18	5,52	7,48	775		2,89	0,008	9,0	10,0	1900		2,85	0,00	9,0	10,0	2640

Изменение истинной и кажущейся пористости изделий при обжиге из масс разной крупности помола

№ п.п.	Изделия из массы, просеянной через сито с отверстиями в мм	Истинная—числитель и кажущаяся—знаменатель пористости изделий в % после обжига при температуре в °C					
		900	1000	1100	1200	1250	1280
1	1,0	34,0	33,0	30,5	29,5	29,0	22,0
		33,8	32,4	26,0	25,7	22,8	7,0
2	0,088	30,5	29,5	28,0	21,0	17,0	4,0
		30,5	29,0	27,0	20,0	15,1	0,023
3	0,063	30,0	28,5	25,0	10,0	1,0	5,0
		28,4	28,4	24,6	6,7	0,003	0,0

шую суммарную усадку. Изделия из таких масс чаще образуют искаженную форму и едва ли могут быть использованы практически. Изделия из масс на сыром тальке, обожженные при температуре 1200°C, при обжиге ведут себя практически так же, как и из обычной, нормально приготовленной массы.

Поведение изделий при обжиге, изготовленных стеклокерамическим методом

Вероятно, более высокую реакционную способность будет иметь масса, полученная в виде стекла с «акклиматизированной» или «кондиционированной» структурой [2]. Такая масса способна кристаллизоваться сама, без введения зародышей кристаллизации.

При обжиге стеатитовой массы исследуемого состава преобладающей, а чаще единственной кристаллической фазой образуется метасиликат магния. При этом образование метасиликата магния идет при температурах более низких, чем температура плавления состава. Это же соединение находится в равновесии с расплавом системы $MgO-BaO-Al_2O_3-SiO_2$ исследуемого состава. Поэтому для получения стекла с «кондиционированной» структурой расплавление массы нами проводилось при температурах, близких к температуре кристаллизации состава — 1560—1580°C и с малой выдержкой в расплавленном состоянии (около 10 минут). При таком режиме в какой-то степени сохраняется упорядоченная структура расплава в виде субтоксических групп и полученное стекло при повторном нагреве легко кристаллизуется без введения катализатора.

Из размолотого стекла изделия изготавливаются обычными методами: или горячим литьем под давлением, или же прессованием на парафиновой связке. Важным является то, что тепло кристаллизации метасиликата магния при таком способе приготовления массы используется на образование структуры изделия, что полезно и технологически более удобно, так как саморазогревание массы обеспечивает равномерный нагрев изделий по всему объему без образования внутренних напряжений и, следовательно, деформаций.

Таблица 3

Изменение свойств изделий при обжиге из массы на основе стекла

Температура обжига, °С	Объемный вес, г/см ³	Водопоглощение, %	Усадка, %	Предел прочности при сжатии, кг/см ²
800	2,40	6,0	6,65	1078
900	2,40	6,0	6,65	1456
1000	2,44	5,5	7,00	1540
1060	2,46	4,86	7,52	1976
1100	2,46	4,24	8,20	2100
1160	2,50	4,17	8,40	2231
1200	2,56	2,39	9,10	2440
1250	2,80	0,02	10,50	2830
1280	2,85	0,00	11,50	3200
1350	2,85	0,00	11,50	3400

На рис. 1 приведены кривые ДТА стекла и массы того же состава, приготовленной керамическим методом. Кривая кристаллизации стекла является типичной для таких составов (3, 4).

Спекаемость изделий из массы, полученной в виде стекла и размолотой до 0,063 мм, приведена в табл. 3.

Обсуждение результатов

Температура конца спекания изделий (полного спекания) не зависит от способа приготовления массы. Для одного состава массы и одинаковой толщины температура полного спекания изделий не изменяется. Увеличение реакционной способности массы с разупорядочением структуры при приготовлении наряду с изменением других свойств удлиняет и интервал спекания в результате понижения температуры начала спекания. Массы на сыром тальке, приготовленные обжигом при 1000—1100°C, имеют более длинный интервал спекания по сравнению с массой нормального приготовления. Использовать их, однако, едва ли возмож-

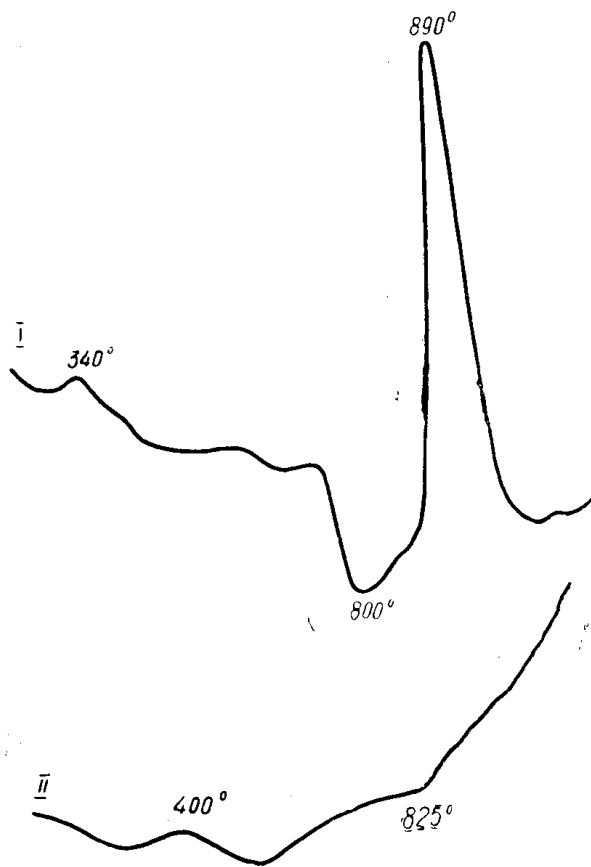


Рис. 1. Кривые ДТА стеатитовой массы при различных способах ее получения.
I — Масса П-5, полученная методом стекла.
II — Масса П-5, полученная керамическим методом

но. Они труднее формуются в изделие. При одинаковом составе массы и параметрах прессования изделия из этих масс имеют в 2—2,5 раза более высокую начальную пористость и при обжиге дают большую усадку, вследствие чего увеличивается вероятность деформации изделий. При этом большая усадка обусловлена не только рыхлой структурой спрессованного тела, но и изменением удельного веса материала при обжиге.

При обжиге массы на температуру 1200°C дефектность структуры решеток кристаллической фазы уменьшается. При обжиге изделий из нее повышения реакционной способности не наблюдается. Общим недостатком масс, приготовленных керамическим методом, является склонность к вспучиванию изделий из них при пережоге, при этом не освобождают от этого недостатка и различные вариации изготовления масс.

Совсем по-другому ведет себя масса, полученная в виде стекла. Она легко кристаллизуется при температуре около 900°C без катализаторов. Изделия из нее дают наименьшую усадку при окончательном обжиге и слагают лучшую структуру. При температуре пережога на 100°C выше нормальной признаков пузырения изделий из этой массы не наблюдается. Диэлектрические характеристики изделий на основе стекла стеатитового состава являются более постоянными, имея меньший разрыв в показателях, и соответствуют требованиям ГОСТа.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. О. Грибовский. Горячее литье керамических изделий, Госэнергониздат, М.—Л., 1961.
 2. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ, Стройиздат, М., 1965.
 3. И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходаковская. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. Сб. «Стеклообразное состояние», вып. 1, Изд. АН СССР, М.-Л., 1963.
 4. И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходаковская. Некоторые закономерности ситаллизации стекла в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т. 1, № 5, 1965.
 5. П. Г. Усов, Ю. И. Нестеров. Известия Томского политехнического института, вып. 151, 1965.
-