

ПЕРЕЖОГ ИЗДЕЛИЙ БАРИЕВОЙ СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКИ И ЕГО ПРИЧИНЫ

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Стеатитовая керамика находит свое применение как высокочастотный диэлектрик. Доступность природного сырья (галька), сравнительно легко выделяющего при обжиге кристаллическую фазу керамики — метасиликат магния ($MgSiO_3$), выгодно отличает стеатитовую керамику от диэлектриков подобного ей класса. Для снижения температуры спекания изделий стеатитовой керамики и повышения стабильности ее кристаллической составляющей в шихту вводят глинистые добавки и другие специальные плавни [1, 2, 3]. Наиболее подходящим плавнем является окись бария; она благоприятно влияет на диэлектрические свойства керамики и повышает стабильность протоэнстатита, которым главным образом представлен $MgSiO_3$ в структуре керамики. В шихту барий вводится углекислой солью. С точки зрения технологии стеатитовые массы обладают такими недостатками, как узкий интервал спекания и интервал спекшегося состояния (интервал обжига).

На интервал обжига стеатитовых изделий влияет другое нежелательное явление — пережог, уменьшая его до $15-20^\circ$.

Пережог характеризуется тем, что после достижения полного спекания стеатитового материала дальнейшее увеличение температуры обжига приводит к увеличению размеров образца, уменьшению его объемного веса, появлению на поверхности образцов довольно часто пузырей и вздутий (рис. 1). Пережог выражается сильнее с ростом температуры обработки относительно температуры нормального обжига. При температуре обжига изделий керамики П-5 (компонентный состав табл. 1) на 80° выше нормальной они увеличивают размеры на 3—5%, снижая механическую прочность на 25—30% до значений ($\sigma = 1150-1300 \text{ кг/см}^2$), не допускаемых для стеатитовых материалов. Снижаются и электрические характеристики изделий после пережога, удельное объемное сопротивление уменьшается с 10^{15} до $10^9 \text{ ом}\cdot\text{см}$.

Известно, что само по себе наличие закрытых пор в обжигаемом материале не приводит к интенсивной деформации [4]. Для этого необходимо, чтобы внутри закрытых пор протекали химические реакции, сопровождающиеся выделением газов, которые способны увеличить объем пор. При этом необходимо, чтобы расплав обладал некоторой достаточно низкой вязкостью, дающей газам возможность расширяться.

При спекании стеатитовых материалов характерно быстрое нарастание жидкой фазы и быстрое снижение ее вязкости [5], что в сильной степени должно способствовать пережогам. Вероятность образования газовой фазы в стеатитовой керамике в результате улетучивания окислов, входящих в ее состав (MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , BaO), исключена вследствие их малой летучести при температурах обжига керамики [6].

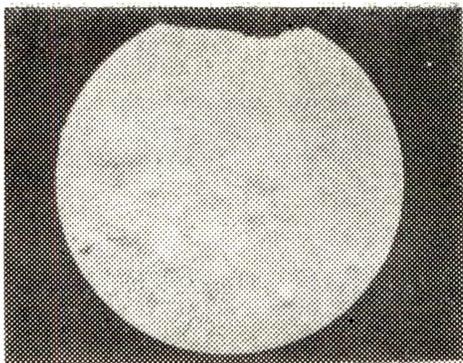


Рис. 1. Внешние признаки пережога стеатитовых изделий (четырекратное увеличение)

Предположение, что причиной образования газов является выгорание остатков органической связки в изделиях, не подтверждается. Связка в них выгорает полностью в процессе утильного обжига при температуре около 750°C ; утильный же обжиг проводится до 960°C . На окончательный обжиг изделия поступают совершенно чистыми с поверхности и без каких-либо следов окрашивания коксом в изломе. Причиной образования газовой фазы может выступать при восстановительных условиях обжига превращение окиси железа в закись [7]. В радиокерамических массах содержание железа невелико и строго регламентируется.

Более вероятным источником газообразования при обжиге стеатитовых изделий является карбонат бария, не вступивший полностью в реакцию с составными частями шихты при обжиге массы. Углекислый барий (BaCO_3) диссоциирует при атмосферном давлении при 1450° [1], разложение его в керамических массах протекает при более низких температурах. По данным комплексного термического анализа (с помощью дериватографа) при $600\text{--}850^{\circ}\text{C}$ протекает интенсивное разложение BaCO_3 в массе П-5. По нашим исследованиям [8] на полноту и скорость разложения углекислого бария в шихте влияет тонкость помола шихты и тщательность ее перемешивания. Оказалось, что в тонкоизмельченных (до 60 мк), хорошо перемешанных массах реакция углекислого бария с компонентами шихты практически доходит до конца при температуре 900°C . Однако в более грубоизмельченных массах (до прохождения через сито № 0075 и № 0088) реакция разложения BaCO_3 протекает труднее. Непрореагировавший BaCO_3 при температурах выше 1100°C комкуется и очень трудно вступает в реакцию с компонентами шихты.

При этом не исключается возможность образования более сложных соединений типа $\text{BaO}\cdot\text{BaCO}_3$ [9]. При петрографическом анализе в черепке изделий керамики П-5 и Б-17 (составы табл. 1) встречаются мелкие зерна ($1\text{--}2\text{ мк}$) минерала, выделяющегося высоким двулучепреломлением и ярко выраженной псевдоадсорбцией, характерной для карбонатов. Показатели преломления минерала лежат в границах показателей преломления метасиликата магния $1,660$ и стеклофазы $n=1,530$

Таблица 1

Компонентный состав шихты стеатитовых масс П-5 и Б-17

№ п.п.	Компоненты	Содержание в %	
		масса П-5	масса Б-17
1	Тальк онотский сырой	38,0	24,0
2	Тальк онотский обожженный	42,0	60,0
3	Глина часовая	5,0	4,0
4	Барий углекислый	15,0	8,0
5	Двуокись циркония	—	4,0

(точно определить оптические константы не удастся из-за малых размеров кристаллов минерала). В этих же пределах находится показатель преломления витерита (BaCO_3), для которого $N_p = 1,529$ и $N_g = 1,677$. По всей вероятности участки непрореагировавшего BaCO_3 или более сложного карбонатного минерала и являются причиной образования внутренних полостей и пузырей на поверхности деталей стеатитовой керамики при температурах обжига выше оптимальной.

При пережогах стеатитовых материалов наблюдается не только пузырение, но и равномерное увеличение объема, достигающее до 15%, что связано с одновременным расширением всех пор, равномерно распределенных по всему объему материала (рис. 2). В этом случае предпола-

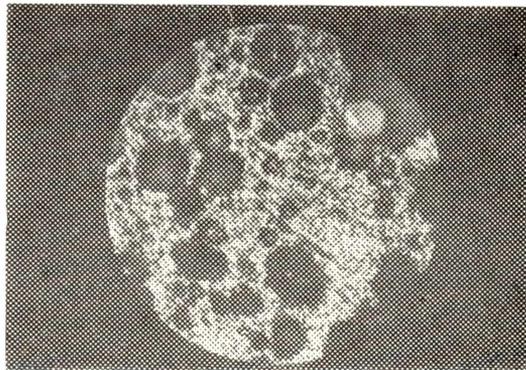


Рис. 2. Поры в черепке стеатитовой керамики после пережога. Отраженный свет, $\times 230$

гается одновременное выделение CO_2 , связанного каким-то образом при обжиге сырой массы. Задержка в разложении карбоната бария при температурах выше 900°C приводит к тому, что образующаяся с температурой около 1100°C стеклофаза затрудняет выход CO_2 , а с дальнейшим ростом температуры изолирует его в порах. Известно, что CO_2 обладает наибольшей растворимостью из всех газов в стекломассах и при определенных условиях может выделяться [7, 9]. По данным Варгина [9] при температурах около 1300°C наблюдается максимум растворимости CO_2 в стекле, а при 1200°C минимум этого процесса. Обжиг же сырой стеатитовой массы проводится при температурах $1300\text{—}1350^\circ\text{C}$, а обжиг изделий из синтезированной массы при температурах на 100° ниже. При замене карбоната бария в шихте стеатитовой массы П-5 на окись явление пережога уже не наблюдается при температурах на 100° выше оптимальной. Далее наши исследования показали, что стеатитовые массы, содержащие в качестве плавней карбонат кальция, который разлагается значительно легче, чем BaCO_3 , практически не склонны к пережогам.

При замене карбоната бария на окись в шихте бариевой стеатитовой керамики следует помнить, что окись бария характеризуется значительной растворимостью в воде по сравнению с карбонатом, поэтому обезвоживание массы после мокрого помола следует проводить не на фильтр-прессах, а другим способом, например, выпариванием. В случае использования карбоната бария может пригодиться другая практическая рекомендация: при обжиге сырой массы в гранулах или оформленных из нее изделий следует делать дополнительные выдержки в интервале температур $700\text{—}900^\circ$, на что в настоящее время не обращается внимания.

Результатами наших исследований являются следующие выводы:

1. Причиной пережога изделий бариевой стеатитовой керамики является расширение пор материала за счет CO_2 , не выделившегося полностью при температурах ниже 900° . Пережог изделий, оформленных из сырой массы, выражен сильнее.

2. Для обеспечения полного усвоения BaCO_3 шихтой стеатитовой массы при обжиге необходимо проводить помол до прохождения через

сито № 0060 с доброкачественным перемешиванием, что повышает реакционную способность шихты в твердом состоянии.

3. При замене карбоната бария на окись в шихте стеатитовой массы пережог изделий не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Богородицкий и др. Радиокерамика. 74, 94—97, Госэнергоиздат, М., 1963.
2. В. Г. Аветиков, Э. И. Зинько и др. Стеатит с расширенным интервалом спекшегося состояния. Труды Государственного исследовательского электрокерамического ин-та, вып. IV, Госэнергоиздат, М.-Л., 1960.
3. А. Палацкий. Техническая керамика, 24—28, Госэнергоиздат, М.-Л., 1959.
4. Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков, Т. Н. Смирнова. Спекание электроизоляционных керамических материалов. Ж., Стекло и керамика, № 5, 25—29, 1954.
5. У. Д. Кингери. Введение в керамику. 196, Промстройиздат, М., 1964.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, том 1, изд. АН СССР, М., 1962.
7. М. Фандерлик. Пороки стекла (перевод с чешского Г. М. Матвеева). Изд. лит. по строительству. М., 1964.
8. П. Г. Усов, Ю. И. Нестеров, В. И. Митина. Исследование причины пузырения стеатитовых изделий при обжиге. Известия ТПИ, т. 151, Томск, 1966.
9. В. В. Варгин. Диссоциация силикатов и осветление стекла. Стекольная промышленность. 1938.