

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИНЫ ПУЗЫРЕНИЯ СТЕАТИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ОБЖИГЕ

П. Г. УСОВ, Ю. И. НЕСТЕРОВ, Л. В. МИТИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

В производстве керамических изделий из стеатитовых масс с участием углекислого бария наблюдается явление пузырения при обжиге. Наличие процесса пузырения является крайне нежелательным, так как оно вызывает понижение плотности изделий, а пузыри, расположенные близко к поверхности, обнажаются при шлифовке и полировке, в результате чего изделия бракуются. Кроме того, пузырение отрицательно сказывается на механических и электрических свойствах изделий. Поэтому вопрос о причинах пузырения занимает одно из важных мест на пути повышения качества стеатитовых изделий.

Фазовый состав стеатитовой керамики характеризуется наличием кристаллической фазы метасиликат магния в одной из его модификаций и стекла, в состав которого входят SiO_2 , BaO , Al_2O_3 и небольшое количество примесей других окислов. Окислы, входящие в состав стеатитовой керамики, отличаются весьма высокой термической устойчивостью. По данным У. Д. Кингери [1], окись магния устойчива в воздухе, азоте, окиси углерода, аргоне, водороде, аммиаке и вакууме до температуры порядка 1700°C .

Окись алюминия инертна по отношению к воздуху, водяному пару, водороду, аргону, окиси углерода, азоту и вакууму до температуры порядка 1700°C . При температурах ниже кипения окись алюминия характеризуется крайне малой летучестью [2]. Поэтому окиси Al_2O_3 , MgO не могут служить причиной пузырения. Некоторые исследователи [3, 4] считают причиной пузырения керамических масс окислы железа. Однако мы не можем считать причиной пузырения стеатитовой керамики окислы железа, так как их в составе находится весьма незначительное количество (до 1,0%) и, кроме того, П. П. Будников, занимаясь вопросом влияния окислов железа на свойства стеатитовой керамики, работал с составами масс, содержащих до 7% окислов железа, не отмечает повышения ее склонности к пузырению [5].

Более вероятным источником газообразования при обжиге стеатитовых изделий является карбонат бария, не вступивший полностью в реакцию с составными частями шихты при обжиге стеатитовой массы. По этому вопросу Н. П. Богородицкий указывает [6], что выделение CO_2 при разложении углекислого бария часто является причиной образования внутренних полостей и прыщей на радиодеталях, вследствие трудности выделения CO_2 из черепка керамики в процессе обжига.

Нами замечено, что в массах с углекислым барием одинакового состава, образование пузырей в структуре изделий в процессе обжига

происходит не всегда. Более интенсивное пузырение масс происходит при температурах выше оптимальных. Целью нашей работы являлось исследование скорости и полноты усвоения углекислого бария отдельно составными частями стеатитовой массы и шихтой в процессе обжига, влияние тонкости помола и времени перемешивания на эти процессы.

Исследование проводилось гравитермометрическим методом на торсионных весах. Образцы из смесей нагревались от 25 до 1000°C в атмосфере воздуха со скоростью 10° в минуту. Изменение веса при этом фиксировалось через каждые 20°. Перед дозировкой исходные компоненты дробились до полного прохождения через сито с отверстиями 0,5 мм, после чего составлялась смесь в весовых отношениях 1 : 1 исследуемых компонентов с BaCO₃. Смесь в сухом состоянии растиралась в агатовой ступке до прохождения через сито с величиной отверстий 60 мк. Растертый порошок брикетировался в диски размером: диаметр — 16 мм, высота — 2 мм, весом 400 мг при удельном давлении 180 кг/см². Перед исследованием образцы подсушивались до постоянного веса при температуре 200°C. Исследование выполнено на материалах, применяемых для синтеза стеатитовых масс в радиокерамической промышленности (табл. 1). На рисунках 1—6 приведены изменения веса при нагревании используемых материалов и их смесей с углекислым барием.

Таблица 1

| № п.п. | Название материала | Химический состав | | | | | | | | |
|--------|--------------------|-------------------|--------|------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|------|-------|-------|
| | | H ₂ O | п.п.п. | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ²⁺ O ₃ | CaO | MgO | BaO |
| 1 | Глина Часов-ярская | 0,47 | 9,69 | 51,7 | — | 34,33 | 0,88 | 0,69 | 0,79 | — |
| 2 | Каолин Еленинский | 0,30 | 12,44 | 47,7 | 1,01 | 36,81 | 1,08 | 0,46 | 0,12 | — |
| 3 | Кварцевое стекло* | — | — | 99,10 | — | 0,25 | сл | 0,28 | 0,27 | — |
| 4 | Тальк онотский | 0,32 | 4,92 | 61,97 | — | 0,69 | 0,20 | сл | 32,58 | — |
| 5 | Углекислый барий | 0,17 | 22,55 | — | — | сл | — | 0,19 | — | 77,26 |

* Примечание: Для исследования было взято кварцевое стекло, так как в промышленных составах стеатитовых масс кремнеземистая фаза ближе подходит к составу технического кварцевого стекла.

Данные нашего эксперимента, усвоение углекислого бария кварцевым стеклом, приведенных на рис. 1 показывают, что реакция начинается приблизительно с 540°C и конец реакции соответствует 900°C.

Эти данные находятся в полном соответствии с результатами исследования, проведенными ранее В. Б. Глушковой [8]. Углекислый барий в смеси с сырым каолином (рис. 2) при нагревании взаимодействует при более низких температурах, чем с кварцевым стеклом и на температуру разложения каолина влияния не оказывает. Процесс их взаимодействия при нагревании состоит из двух последовательных реакций. Первая реакция протекает до температуры 450°C и состоит в разложении каолина с отщеплением химически связанной воды.

Вторая реакция начинается с температуры 450°C и характеризуется взаимодействием каолинового остатка с карбонатом бария. Продукт термического разложения каолина взаимодействует с BaCO₃ в смеси

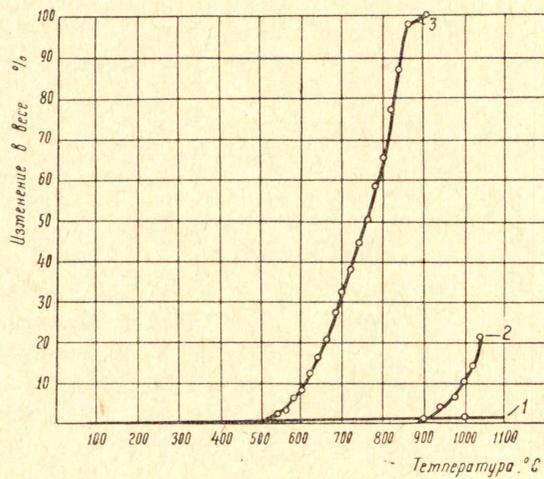


Рис. 1. 1. Поведение кварцевого стекла при нагревании. 2. Поведение BaCO_3 при нагревании. 3. $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (кварцевое стекло).

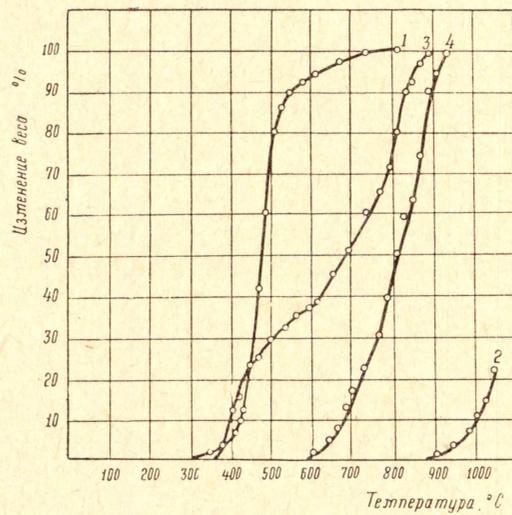


Рис. 2. 1. Каолин. 2. BaCO_3 . 3. $\text{BaCO}_3 +$ каолин сырой. 4. $\text{BaCO}_3 +$ каолин прокаленный при 800°C .

при более низких температурах, чем тот же остаток, полученный прокаливанием каолина при температуре 800°C.

Вероятно, здесь проявляется повышенная химическая активность каолинового ангидрида при температурах, близких к температуре его образования [3] и каталитическое действие водяных паров [9].

Углекислый барий с часов-ярской глиной (рис. 3) взаимодействует аналогичным образом.

В отличие от каолина и глины, тальк в сыром состоянии, содержащий химически связанную воду, взаимодействует с BaCO_3 . Эта реакция

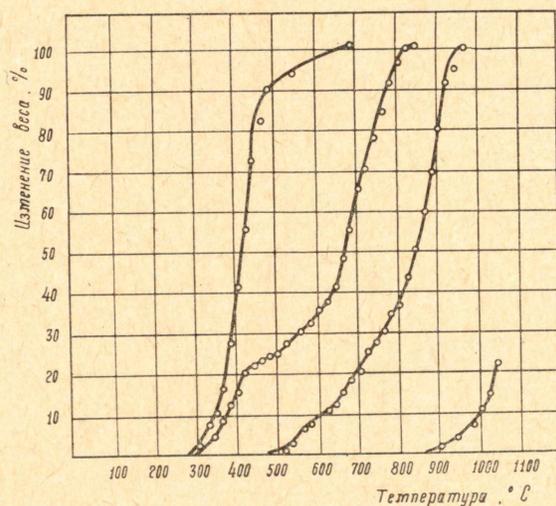


Рис. 3. 1. BaCO_3 + глина сырая.
2. BaCO_3 + глина прокаленная при 800°C. 3. Глина Часов-ярская.
4. BaCO_3 .

идет при температурах (рис. 4), примерно на 150° ниже температуры термического разложения талька. Реакция начинается при температуре

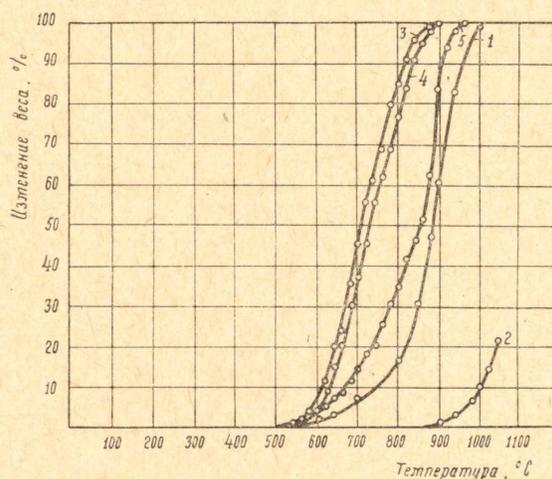


Рис. 4. 1. Тальк онотский. 2. BaCO_3 .
3. BaCO_3 + тальк сырой. 4. BaCO_3 + тальк прокаленный при 1000°C.
5. BaCO_3 + тальк прокаленный при 1350°C.

550°C и изменение веса смеси сырого талька с карбонатом бария при нагревании происходит в результате одновременного выделения хими-

чески связанной воды и CO_2 . Кривая изменения веса при нагревании такой смеси не имеет резких перегибов и находится в поле более низких температур, чем кривые разложения чистых талька и BaCO_3 .

Углекислый барий с тальком, предварительно прокаленным при температуре 1000°C , взаимодействует при нагревании с такой же скоростью, как и с сырым тальком и в одинаковом температурном интервале. С тальком, предварительно прокаленным при температуре 1350°C , реакция BaCO_3 перемещается в более высокотемпературную область, при небольшом повышении температуры конца реакции.

Взаимодействие углекислого бария с шихтой при нагревании начинается при тех же температурах, что и с компонентами в отдельности, но вследствие того, что относительное содержание BaCO_3 в шихте меньше, чем при испытаниях с компонентами, полное усвоение его заканчивается при более низких температурах — около 800°C (рис. 5),

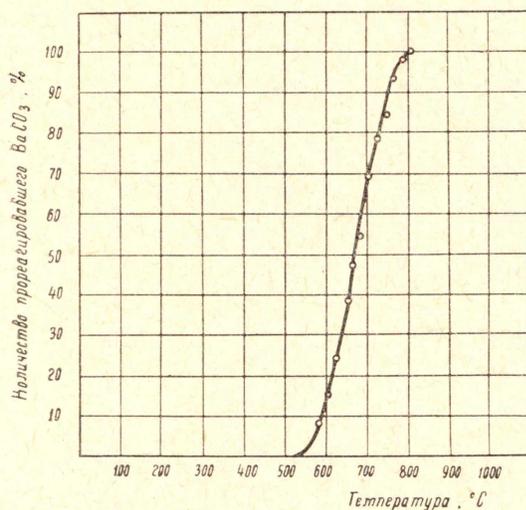


Рис. 5. Взаимодействие углекислого бария с шихтой состава массы П-5.

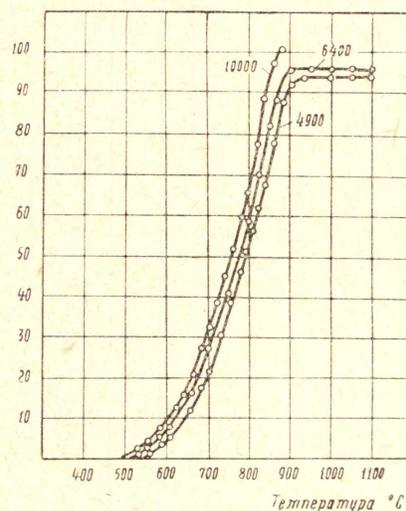


Рис. 6. Взаимодействие углекислого бария с шихтой состава массы П-5 при различной тонкости помола шихты.

(для исследования была использована масса П-5 состава: тальк сырой — 32% , тальк обожженный — 48% , глина Часов-ярская — 5% , BaCO_3 — 15%).

Результаты исследования показывают, что BaCO_3 со всеми составными частями шихты стеатитовой массы при одинаковых соотношениях и одних скоростях нагревания взаимодействует примерно в одном и том же температурном интервале (табл. 2).

Нами исследовалось также влияние тонкости помола компонентов на полноту реакции с углекислым барием. Смеси углекислого бария и кварцевого стекла, приготовленные в соотношении $1 : 1$, размалывались до полного прохождения через сито 6400 отв/см² и 4900 отв/см².

Первая смесь при нагревании до температуры 900°C реагирует на 95% , вторая же смесь при этих же условиях прореагировала только на 93% (рис. 6). При этом дальнейшее повышение температуры до 1100°C на полноту реакции заметного влияния не оказывает. При температурах выше 1100°C углекислый барий интенсивно спекается и очень трудно диссоциирует на окислы. Вот этот карбонат бария и обуславливает процесс пузырения структуры готового изделия при обжиге.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено:

Таблица 2

| Исследуемые смеси | Температура начала реакции °С | Температура конца реакции °С |
|---|-------------------------------|------------------------------|
| ВаСО ₃ + каолин сырой | 450 | 880 |
| ВаСО ₃ + каолин прокаленный на 800° | 580 | 900 |
| ВаСО ₃ + тальк сырой | 540 | 900 |
| ВаСО ₃ + тальк прокаленный на 1000°С | 580 | 900 |
| ВаСО ₃ + кварцевое стекло | 540 | 900 |
| ВаСО ₃ + шихта | 540 | 800 |

1. Реакция ВаСО₃ с кремнеземом идет с 540°С.
2. Продукт термического разложения каолина взаимодействует с ВаСО₃ при более низких температурах, чем тот же остаток, полученный прокаливанием каолина при температуре 800°С.
3. Тальк взаимодействует с ВаСО₃ при температурах приблизительно на 150°С ниже температуры термического разложения его.
4. ВаСО₃ взаимодействует с шихтой при тех же температурах, что и с компонентами, но полное усвоение его заканчивается при более низких температурах.
5. Для обеспечения полного усвоения ВаСО₃ шихтой стеатитовой массы при обжиге, необходимо проводить помол ее до полного прохождения через сито с 10000 отв/см² с доброкачественным перемешиванием, что повышает реакционную способность шихты в твердом состоянии и понижает температуру начала и конца взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник статей «Исследование при высоких температурах», перевод с англ. В. А. Карелина, Изд-во ИЛ, 1962.
2. Термодинамические свойства веществ, т. 1, под редакцией акад. Глушко, Изд-во АН СССР, 1962.
3. Р. Д. Хилль, Д. Н. Гроок. Некоторые причины вспучивания глин и сланцев, РЖХ, т. 10, Изд-во АН СССР, 1961.
4. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ, Госстройиздат, 1961.
5. П. П. Будников. Влияние окислов железа на некоторые свойства стеатитовых материалов. Тр. ГИЭКИ, вып. IV, Госэнергоиздат, 1960.
6. В. М. Кокабадзе, Г. Д. Чачанидзе. О некоторых возможных реакциях в системе карбонат бария — кремнезем. Труды Грузинского политехнического института, Тбилиси, 1961.
7. Н. П. Богородицкий и др. Радиокерамика, Госэнергоиздат, 1963.
8. Журнал неорганическая химия, т. II, вып. 10, Изд-во АН СССР, 1957.
9. Химия твердого состояния, под ред. Гарнера, Изд-во ИЛ, 1961.