

Effect of duration calcinations on sintering of faience weights

O.G. Chernyshyn, O.M. Nedbailo

*The State Enterprise "Engineering Center "Drying"" Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine,
str. Bulakhovskogo, 2, Bldg. 2, Kyiv, 03164, Ukraine
Tel.: +380444240279, tel./fax +380444243283
E-mail: icsushka@gmail.com*

Article info: received 17.05.2018, revised 31.05.2018, accepted 21.06.2018

Chernyshyn, O.G., Nedbailo, O.M. (2018) Effect of duration calcinations on sintering of faience weights 2(39), doi: 10.26909/csl.2.2018.2

The kinetics of sintering porcelain in general form is characterized by low rates of interaction of the raw materials due to the high viscosity of the feldspar melt, on the basis of which a vitreous phase is formed, which binds the crystalline phases of porcelain to quartz and mullite. At the same time, the high viscosity of the feldspar melt with the resulting large amounts of the vitreous phase (50-60 % by volume) ensures the preservation of the shape of the products in the firing process with acceptable waste products due to deformations. Plains, which give melts with reduced viscosity during sintering, proved to be unsuitable for the production of porcelain tableware because of a sharp disruption in the shape of the products in the firing. Therefore, the incompleteness of the physico-chemical sintering processes is a characteristic feature of the burning of porcelain. The equilibrium state in a multicomponent porcelain system is not achieved, and its phase composition and desired properties are obtained as a result of the rather complicated, and in the production conditions and difficultly manageable, regulation of the kinetics of diffusion processes. The intensity and degree of completeness of these processes is corrected by the change in the specific surface of the reacting components and the corresponding temperature regimes, by the introduction of additives stimulating the formation of mullite. Potential dissolution of quartz in the melt of potassium-sodium feldspar in the region of sintering temperatures of porcelain is poorly realized.

Results of experimental researches of dependence of porosity and a shrinkage of electrical porcelain ceramics, sanitary china and halfchina from temperature and presented to duration of calcinations. Are parsed structural-mechanical and processing behavior of ceramic materials in a temperature dependence of their sintering.

The results of experimental studies of the dependence of porosity and shrinkage of electroporcelain, sanitary porcelain and semi-porcelain on the temperature and duration of firing are given. Structural-mechanical and technological properties of ceramic materials depending on the temperature of their sintering are analyzed.

The questions of the kinetics of porcelain sintering are very complex and can not be solved uniquely like the schemes of the kinetics of chemical reactions, since the physicochemical processes take place differently in each microvolume, depending on the ratio of the interacting components in it, the degree of their dispersion and the time-varying diffusion parameters and crystallization. The study of the kinetics of the sintering process in general form encounters, first of all, the selection of the main kinetic characteristic, the change of which during the sintering process has the greatest effect on the basic properties of porcelain.

Key words: multicomponent porcelain, porcelain, porosity, mullite.

Влияние продолжительности обжига на спекание фарфора и фаянсовых масс

А.Г. Чернышин, А.Н. Недбайло

Государственное предприятие «Инженерный центр «Сушка»» Института технической теплофизики НАН Украины, Киев, Украина

Приведены результаты экспериментальных исследований зависимости пористости и усадки электрофарфора, санитарного фарфора и полуфарфора от температуры и продолжительности обжига. Проанализированы

структурно-механические и технологические свойства керамических материалов в зависимости от температуры их спекания.

Проводилось изучение влияния продолжительности обжига на фазовый состав и свойства фарфора, а также проводились исследования о влиянии времени на температуру спекания ряда типичных керамических масс, образцы которых подвергались спеканию в лабораторной газовой печи при разных температурах и продолжительности обжига.

Введение

Жесткие требования, предъявляемые к отдельным видам керамической продукции, могут выполняться лишь при получении черепка со структурой, отвечающей этим требованиям в достаточной степени. Поэтому основной задачей производства является разработка такого режима обжига, который обеспечивал бы выпуск высококачественной продукции при оптимальном сочетании температуры и продолжительности обжига. Продолжительный обжиг при высоких температурах является одной из причин повышения себестоимости продукции.

Вопрос о выгоде продолжительного обжига при невысоких температурах или же, наоборот, более быстрого обжига при более высокой температуре, даже при получении в обоих случаях продукции одинакового качества, не может решаться в общем виде для разных производств и типов печей. Эта сложная и важная проблема требует дополнительного технико-экономического исследования в соответствии с возможностями использования высококачественного топлива (газ, мазут) и наиболее совершенных туннельных или конвейерных печей в заводских условиях [1].

Материалы и методы исследований

Проводилось изучение влияния продолжительности обжига на фазовый состав и свойства фарфора, а также проводились исследования о влиянии времени на температуру спекания ряда типичных

керамических масс, образцы которых подвергались спеканию в лабораторной газовой печи при разных температурах и продолжительности обжига. Обжиг проводился в течение 10, 100, 1000 и 10 000 мин. Составы масс (по сухому весу) приведены в таблице 1. Результаты исследований показаны на рис. 1-3. Температура обжига составляла соответственно около 1300, 1200, 1175, 1120 °С. Исследование образцов шлифов, обожженных в разные промежутки времени, показывает разницу структуры черепка.

Результаты и их обсуждение

В массе электрофарфора, обожженной в течение 17 мин до температуры 1150 °С, только начинается плавление полевого шпата. Зерна кварца не имеют никаких признаков сплавления. Пористость массы 9 %. Обжиг образца в течение 10 мин до температуры 1250 °С дает почти полное расплавление полевого шпата. Кварц остается еще без заметных оплавлений (сохраняет острые края зерен). Полевощпатовый сплав, вследствие высокой при данной температуре вязкости, еще не проникает в поры черепка. Кристаллических образований нет. Образец, обожженный в течение 100 мин до температуры 1200 °С, имеет в общем структуру, сходную со структурой образца, обработанного в течение 10 мин при 1250 °С. Обжиг образца в течение 1000 мин уже при температуре 1175 °С дает иную структуру: зерна кварца частично растворены в полевоом шпате с увеличением количества сплава. Влагопоглощаемость практически отсутствует. Прочность образцов выше, чем у обожженных за 10

Таблица 1.

Состав пробных масс, %

Материал	Электрофарфор	Санитарный фарфор	Фаянс бежевый	Фаянс белый	Фарфоровая посуда	Фарфор
Каолин	21,2	25,5	21,6	33,0	38,0	35,0
Пластичная глина (английская)	29,9	24,5	36,4	21,3	8,0	5,0
Кварц	16,2	24,0	31,7	33,2	38,5	-
Полевой шпат	32,7	25,5	10,3	12,5	14,0	60,0
Мел	-	0,4	-	-	1,5	-

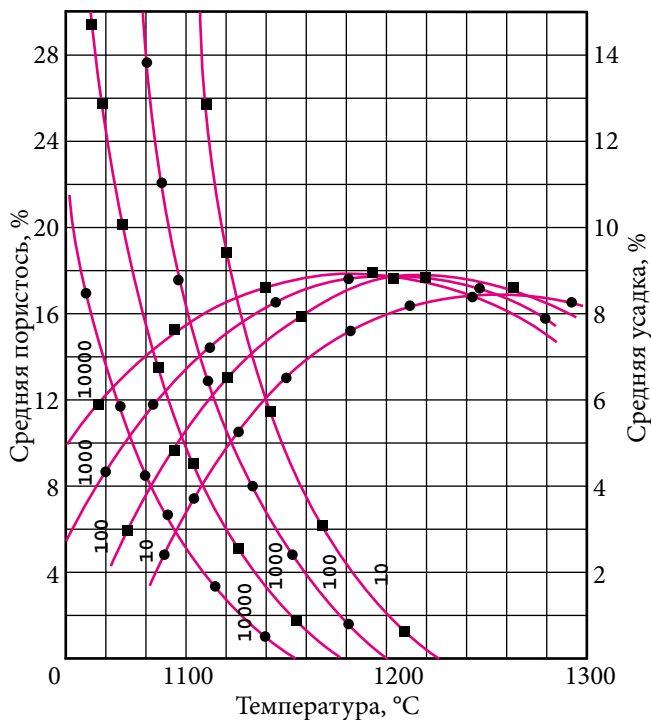


Рис. 1. Зависимость пористости и усадки электрофарфора от температуры и продолжительности обжига (мин)

и 100 мин. Образец, обожженный в течение 10 000 мин при температуре 1120 °C, имел структуру, сходную с образцом, время обжига которого составляло 1000 мин.

Образцы, приготовленные из массы для санитарных фарфоров, при обжиге в условиях, сходных с отмеченным выше обжигом образцов электрофарфора, имели почти одинаковую с последним структуру.

Микроскопическое исследование шлифов показывает, что первое образование муллита во всех образцах происходит в полевошпатовом стекле и не выходит за границы расплавившихся его зерен. Нагрев одного лишь шпата в течение 1000 мин до 1230 °C и охлаждение, подобно образцам фарфора, не дало образования кристаллов муллита. Наиболее вероятным является предположение, согласно которому муллит образуется из глинистого вещества, из которого при воздействии полевого шпата выделяется аморфный муллит (кристаллообразующий в дальнейшем) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и полевошпатовое стекло, обогащаемое SiO_2 . Экспериментальные данные подчеркивают общеизвестную роль фактора времени в образовании стеклофазы и кристаллических силикатов в период спекания керамики.

Кинетика спекания фарфора в общем виде характеризуется малыми скоростями взаимодействия исходных материалов вследствие высокой вязкости полевошпатового расплава, на основе которого об-

разуется стекловидная фаза, связывающая кристаллические фазы фарфора кварц и муллит [1]. Вместе с тем высокая вязкость полевошпатового расплава при образующихся затем больших количествах стекловидной фазы (по объему 50 – 60 %) обеспечивает сохранение формы изделий в обжиге с приемлемыми отходами изделий из-за деформаций. Плавни, дающие при спекании расплавы с пониженной вязкостью, оказались непригодными в производстве фарфоровой посуды из-за резкого нарушения формы изделий в обжиге. Поэтому незавершенность физико-химических процессов спекания является характерной особенностью обжига фарфора. Равновесное состояние в многокомпонентной системе фарфора не достигается, и его фазовый состав и желательные свойства получаются в результате довольно сложного, а в производственных условиях и трудно выполнимого регулирования кинетики диффузионных процессов. Интенсивность и степень завершенности этих процессов корректируется изменением удельной поверхности реагирующих компонентов и соответствующих температурных режимов, введением добавок, стимулирующих образование муллита. Потенциальные возможности растворения кварца в расплаве калиево-натриевого полевого шпата в области температур спекания фарфора реализуются слабо. Диффузионный процесс растворения SiO_2 в зоне контакта крупных зерен кварца с полевошпатовым расплавом протекает медленно вследствие повышения вязкости образующейся оболочки кварц-полевошпатового стекла, поэтому более крупные зерна кварца вступают в реакцию лишь в поверхностном слое и в основном при спекании выполняют функции каркаса, удерживающего изделие от деформации. Дегидратированные частицы глины и каолина при температурах образования полевошпатового расплава состоят из мельчайших кристаллов муллита и SiO_2 , выделившегося в результате муллитизации метакаолинита в виде пористых агрегатов.

Высокая дисперсность этих кристаллов, находящихся в стадии равномерного молекулярного распределения, и губчатая структура дегидратированных частиц обеспечивают возможность более интенсивного процесса их растворения в полевошпатовом расплаве. Образование стекловидной фазы, уплотнение фарфора и связанная с этим усадка изделий происходят преимущественно за счет взаимодействия дегидратированной глины и каолина с полевым шпатом. С течением времени и с повышением температуры возрастает количество стекловидной фазы и увеличиваются размеры кристаллов муллита. При охлаждении полевошпатовых расплавов муллит не образуется, по снижению вязкости стекловидной фазы при конечной температуре об-

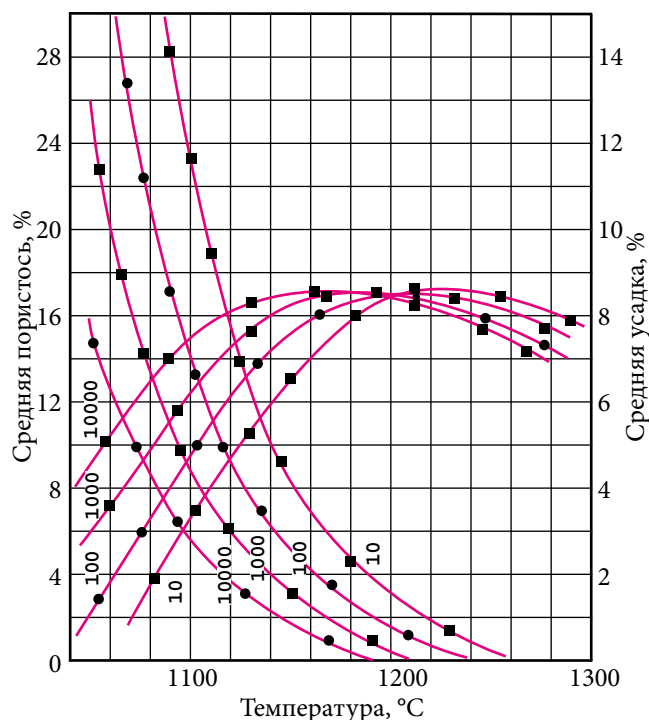


Рис. 2. Зависимость пористости и усадки санитарного фарфора от температуры и продолжительности обжига (мин)

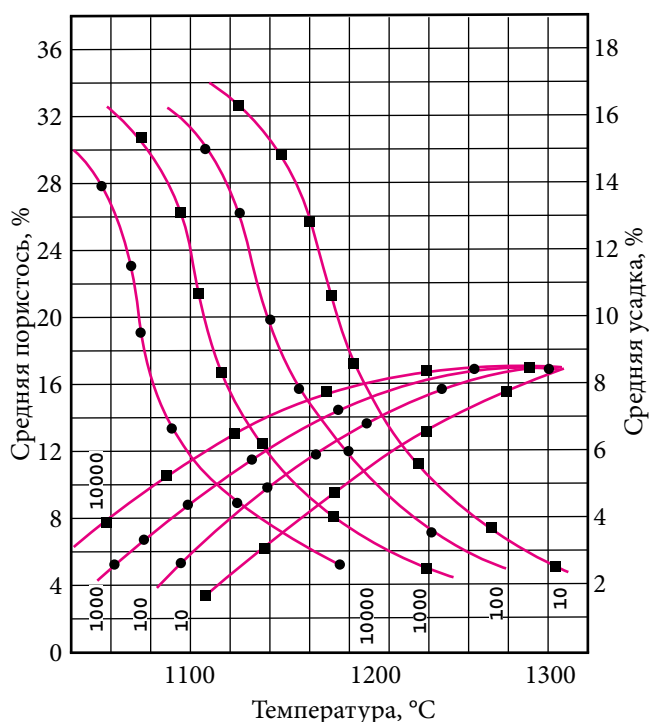


Рис. 3. Зависимость пористости и усадки полуфарфора от температуры и продолжительности обжига (мин)

жиг фарфора (около 1350 °С) стимулирует перенос ионов Al^{3+} к центрам кристаллизации мелким кристаллам первичного муллита и способствует росту последних. Точное определение количества муллита весьма затруднительно, но, как это установлено, оно зависит от количества и состава стекловидной фазы, температуры и продолжительности спекания. Учитывая распределение мелких зерен в стекловидной фазе, зависимость количества образующейся стекловидно-муллитовой части фарфора от продолжительности выдержки при конечной температуре спекания определялась в основном на основе исследования фазового состава полученного фарфора.

Для температуры 1300 °С, близкой к температуре спекания мягкого полевошпатового фарфора, предложено уравнение [1]:

$$Y = 41L^{0,18}.$$

По заданной продолжительности процесса L в часах определяется количественный выход в процентах стекловидно-муллитовой фазы, которая связывает размещенные в ней зерна кварца и кристаллы муллита. С повышением температуры и продолжительности обжига изменяются не только содержание стекловидной фазы в фарфоре, но и ее свойства. Она становится более однородной по составу. Содержание Al_2O_3 и SiO_2 в стеклофазе возрастает и соответственно улучшаются ее свойства, чем, в частности, объясняется более высокая прочность твердого фарфора по сравнению с прочностью разных видов мягкого фарфора [2].

Поверхностным натяжением стекловидной фазы сближаются элементы кристаллического каркаса, вытесняются газы из открытых пор. Снижение пористости резко улучшает все показатели технических характеристик фарфора: механической и электрической прочности, диэлектрических показателей, химической стойкости, просвечиваемости в тонком слое. После спекания в фарфоре остается 3 – 5 % замкнутых пор, которые полностью не удаляются даже при достаточно длительных режимах обжига [3].

Вопросы кинетики спекания фарфора весьма сложны и не могут решаться однозначно подобно схемам кинетики химических реакций, так как физико-химические процессы протекают по-разному в каждом микрообъеме в зависимости от соотношения в нем взаимодействующих компонентов, степени их дисперсности и меняющихся во времени параметров диффузии и кристаллизации. Исследование кинетики процесса спекания в общем виде наталкивается в первую очередь на выделение основной кинетической характеристики, изменение которой в процессе спекания в наибольшей мере влияет на ос-

новые свойства фарфора. Определяя значение этой характеристики для фарфора, комплекс свойств которого удовлетворяет поставленным требованиям, можно было бы по кинетике изменения этой характеристики судить и о степени готовности фарфора для намеченного использования в промышленности и в бытовых условиях.

Выводы

Характеристика готовности фарфора определялась понятиями «созревание фарфора», «степень обжига», «степень созревания», «показатель спекаемости». Все свойства фарфора в той или иной мере зависят от его плотности, поэтому кинетика снижения пористости спекаемого фарфора в наибольшей степени может характеризовать приближение системы взаимодействующих веществ к конечным результатам спекания – получению фарфора с заданными свойствами.

Уменьшение объема пор в разные периоды спекания можно характеризовать изменением относительной плотности фарфора, т.е. отношением объемного веса к расчетному весу спекаемой системы при заполнении всех пор стекловидной фазой. Это отношение колеблется у фарфора обычно от 0,95 до 0,98. В зависимости от изменения фазового состава фарфора в процессе обжига изменяются важнейшие его свойства.

С повышением содержания полевого шпата увеличивается просвечиваемость фарфора. Повышение температуры и увеличение продолжительности обжига при прочих равных условиях способствует увеличению содержания стекла в фарфоре и его обогащению SiO_2 и Al_2O_3 .

Свойства фарфора в значительной степени определяются содержанием муллита, количеством и свойствами полевошпатового стекла, а также объемом замкнутых пор. Технические свойства полевошпатового стекла повышаются по мере увеличения содержания в нем Al_2O_3 . По мере растворения в стекле мелких фракций кварца и остатка, полученного от разложения глинистого вещества, скелет спекаемого фарфора становится слабее. Вместе с тем образующиеся в фарфоре и распределенные в стекловидной фазе кристаллы муллита повышают структурную жесткость изделий в обжиге.

References

1. *Августинник, А.И.* Керамика. – М.: Промстройиздат. – 1987. – 319 с.
2. *Крупа, А.А., Городов, В.С.* Химическая технология керамических материалов. – К.: Вища школа. – 1990. – 399 с.
3. *Французова, И.Г.* Общая технология производства фарфоровых и фаянсовых изделий бытового назначения. – М.: Высшая школа. – 1991. – 192 с.