

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р  
И Н С Т И Т У Т   Х И М И И   С И Л И К А Т О В

А. Н. АЛЕКСЕЕВА

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУР И ФАЗОВОГО  
СОСТАВА ТОНКОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
(ИЗОЛЯТОРНЫЙ ФАРФОР И ШПИНЕЛЬ)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т   Д И С С Е Р Т А Ц И И  
Н А   С О И С К А Н И Е   У Ч Е Н О Й   С Т Е П Е Н И  
К А Н Д И Д А Т А   Т Е Х Н И Ч Е С К И Х   Н А У К

Научный руководитель профессор  
доктор технических наук *Н. А. Торопов*

31931

Ленинград  
1953

72442.  
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
А. Н. Киргизской ССР

Как известно, главнейшие свойства различных видов изделий, выпускаемых силикатной промышленностью, определяются их фазовым составом и микроструктурой.

Определение фазового состава обычно производится с помощью комплекса различных методов. Наиболее часто применяются микроскопические методы исследования, которые являются более доступными и наглядными по сравнению с другими.

Микроскопирование сырья и продукции силикатной промышленности в проходящем свете получило в настоящее время исключительно широкое распространение. Тем не менее, данный метод, наряду с целым рядом преимуществ, обладает и некоторыми существенными недостатками. Однако эти недостатки могут быть компенсированы за счет применения отраженного света, так как, во-первых, полированная поверхность аншлифа позволяет наблюдать истинные структурные взаимоотношения отдельных фаз, часто неуловимых в проходящем свете; во-вторых, полированная поверхность образца обеспечивает возможность избирательного травления присутствующих фаз с целью установления их природы; в-третьих, принимая во внимание зависимость между показателем преломления и отражающей способностью отдельных фаз, не применяя избирательного травления, позволяет определить фазовый состав и микроструктуру исследуемых образцов.

Отмеченные преимущества отраженного света в сочетании с точными определениями оптических констант в проходящем свете значительно расширяют достоверность определений фазового состава и микроструктуры. Сочетание того и другого метода оказывается наиболее эффективным при наблюдении тонкого полированного шлифа одновременно в проходящем и отраженном свете.

В качестве объекта исследования с помощью комбинированного микроскопического метода была использована фарфоровая масса завода «Пролетарий». Выбор именно этого

объекта исследования объясняется тем, что изоляторный фарфор, в связи с непрерывно возрастающими потребностями в нем целого ряда областей нашего народного хозяйства, имеет большое практическое значение.

Многочисленные литературные данные о фазовом составе и микроструктуре изоляторного фарфора, в преобладающем большинстве, основываются на изучении последних в проходящем свете и в некоторых случаях противоречат друг другу.

Данная работа была предпринята с целью дальнейшего более детального изучения процессов формирования микроструктуры и фазового состава изоляторного фарфора с помощью комбинированного микроскопического метода.

Вторая часть работы посвящается вопросам микроскопического и рентгеновского исследования природы фаз, образующихся в ходе реакции получения магнезиальной шпинели.

## I. Изоляторный фарфор

### 1. Методика изготовления полированных шлифов из изоляторного фарфора

Для изучения фарфора в отраженном свете была разработана методика изготовления полированных шлифов на изделиях из изоляторного фарфора завода «Пролетарий».

При разработке методики было учтено влияние на качество полируемой поверхности природы абразива, скорости вращения и материала шлифовальника и полировальника, продолжительности шлифовки и полировки в зависимости от крупности абразива. Для выявления действия указанных факторов на качество шлифуемой поверхности была искусственно увеличена отражающая способность последней путем нанесения на нее тончайшего слоя серебра. Количественные характеристики качества поверхности получали подсчетом под микроскопом дефектов поверхности (выколки, поры).

В качестве постоянных условий изготовления полированных шлифов оставались:

- 1) концентрация абразивной суспензии;
- 2) последовательность применения абразивов по величине зерна с модулем перехода крупности между соседними фракциями, равным  $\sqrt{2}$ ;
- 3) количество абразивной суспензии, подаваемой в единицу времени.

Разработанные и принятые в дальнейшем оптимальные условия получения аншлифа из фарфора приведены в табл. 1.

Изготовление тонкого полированного шлифа, необходимого для исследования фазового состава и микроструктуры по комбинированному методу, состояло из двух операций:  
1-я операция — получение полированной поверхности по методике, схематически представленной в табл. 1;

2-я операция — приготовление тонкого прозрачного полированного шлифа.

ТАБЛИЦА 1

№ п. п.	Наименование операции	Вид абразива	Размер зерна в $\mu$	Марка абразива	Материал шлифовальника	Скорость вращения шлифовальника об./мин.	Продолжительность операции в мин.	Количество дефектов поверхности в %
1	Грубая обдирка трех сторон образца	Электротрокорунд	125—105	№ 120	Сталь	240	—	—
2	Грубая шлифовка четвертой стороны образца . . . . .	»	44—35	№ 325	»	240	—	—
3	Тонкая шлифовка . . . . .	»	28—20	M28	Латунь	120	30	—
4	То же . . . . .	»	14—10	M14	»	120	30	18.62
5	Доводка . . . . .	»	6—5	M7	Свинец	120	30	16.12
6	Полировка . . . . .	$\alpha$ -глинозем	5.0—2.5	—	Сукно	1000	20	5.76

Для травления полированной поверхности употреблялась плавиковая кислота концентрации 1:10, в которую опускались образцы на 2—3 минуты. Лучшая видимость изучаемых образцов фарфора в отраженном свете достигалась при прокрашивании поверхности шлифа после травления водными растворами кристаллвиолета.

### 2. Изучение фазового состава и микроструктуры изделий из изоляторного фарфора

Изучение фазового состава и микроструктуры некоторых изделий изоляторного фарфора завода «Пролетарий» с помощью тонких полированных шлифов показало, что фазовый состав их представлен кварцем, остеклованным полевым

шпатом, муллитом и стекловидной фазой, заполняющей промежутки между зернами.

Все зерна кварца по периферии имели изотропные ободки, которые на зернах с  $d$  от 30 до 60  $\mu$  были очень узкими, нитевидными; на зернах с  $d$  от 5 до 15  $\mu$  они достигали значительных размеров и занимали около  $\frac{3}{4}$  всей площади зерна. Указанные ободки имели в отраженном свете почти одинаковый цвет с самими зернами кварца и резко отличались по своей окраске от промежуточной стекловидной фазы.

Аморфизованные зерна полевого шпата, утратившие свои внешние кристаллические контуры, имели размеры в поперечнике от 7 до 50  $\mu$ .

Отдельные иглы муллита, длиной до 20—30  $\mu$ , концентрировались около пор, которые находились в остеклованных участках из полевого шпата. Муллит, в виде сетки из игл, также располагался в остеклованных зернах полевого шпата, подвергающихся интенсивному расплавлению. Иглы муллита под микроскопом в стекловидной промежуточной массе не наблюдались.

Поры исследуемых образцов фарфора имели в преобладающем количестве округлую форму, лишь единичные поры были удлиненными. Размеры пор колебались в пределах от 5 до 80  $\mu$ .

На основании расчета рентгенограмм изоляторного фарфора, полученных на ионизационной установке, выяснено, что кристаллические фазы образца представлены муллитом, кварцем и изотропным метакристобалитом.

Следует отметить, что для подтверждения данных о фазовом составе, полученных с помощью микроскопа в первой и особенно во второй части данной работы, сравнительно широко был использован ионизационный рентгенографический метод с пропорциональным счетчиком, основным преимуществом которого является небольшая экспозиция при съемке, равная 13 минутам.

### 3. Изучение процессов формирования микроструктуры и фазового состава изоляторного фарфора при обжиге

Из фарфоровой массы изготавливались образцы в форме таблеток с размерами  $h=12$  мм и  $d=7$  мм путем прессования под удельным давлением 1500 кг/см<sup>2</sup>. Образцы обжигались в интервале температур 800—1400°С с продолжительностью выдержки 1, 5, 10, 15 и в некоторых случаях

20 часов. Закалка образцов осуществлялась воздушным охлаждением. Данное исследование дало возможность охарактеризовать поведение отдельных фаз фарфора при обжиге и сделать следующие выводы.

1. При обжиге на 800°С размеры исходных зерен полевого шпата и кварца колеблются в значительных пределах от 1.5 до 60  $\mu$  в поперечнике.

2. Превращение пылеватых зерен полевого шпата и кварца в расплавленное состояние происходит в интервале температур 800—1100°С, в результате чего содержание их уменьшается до 50% от исходных количеств.

3. Зерна полевого шпата при обжиге, начиная с 900°С и выше, претерпевают несколько последовательных стадий изменения:

приобретение всей поверхностью зерна более темной окраски, по сравнению со светлосерой, присущей исходным зернам полевого шпата;

появление большего количества чрезвычайно мелких стекловидных участков в таких зернах, в результате чего они приобретают рыхлое, губчатое строение;

превращение всего зерна в стеклообразное состояние, характеризующееся, по видимому, при данных температурах, очень большой вязкостью, что позволяет ему сохранять внешние кристаллические формы;

окончательное расплавление полевого шпата, которое начинается с распада плотных остеклованных зерен на ряд мелких участков, что вызывает появление рыхлого строения и искажения внешних форм.

4. Зерна полевого шпата, в зависимости от размеров и содержания в них натриевого полевого шпата, по-разному относятся к термообработкам. Последнее подтверждается наличием нескольких типов измененных зерен полевого шпата в образцах, полученных обжигом в одинаковых условиях.

5. Периферийные ободки на зернах кварца, впервые появляющиеся при 1000°С, слагаются изотропным метакристобалитом. Процессы перерождения кварца в метакристобалит и растворение последнего в полевошпатовом расплаве особенно значительных размеров достигают при 1400°С с 10-часовой выдержкой.

6. Образование игл муллита наблюдалось впервые при 1200°С в остеклованных, плотных зернах полевого шпата, содержание которого достигало максимального значения при выдержке в 20 часов. По мере повышения температуры и продолжительности выдержки количество зерен полевого

шпата с муллитом (особенно сравнительно мелких с  $d=10-20 \mu$ ) уменьшалось за счет их расплавления. Муллит, включенный в такие зерна, повидимому, подвергался растворению в образовавшемся расплаве, так как его содержание уменьшалось. Иглы муллита в более крупных зернах,  $d=30-40 \mu$ , значительно увеличиваются, в результате чего при сильном оплавлении самого зерна полевого шпата они не подвергаются заметному растворению.

7. Глинисто-каолиновая фаза фарфора заполняет промежутки между зернами кварца и полевого шпата.

При обжиге в интервале температур  $800-1000^\circ\text{C}$  фаза представляла рыхлую, плохо поддающуюся полировке массу, которая в полированном шлифе окрашивалась кристалливиолетом в розовый цвет. В проходящем свете данная масса слагалась агрегатами с интерференционной окраской в темно-серых тонах. Между указанными агрегатами наблюдались тончайшие изотропные прожилки. При  $1100^\circ\text{C}$  она полностью превращалась в сплошную изотропную массу, окрашиваемую кристалливиолетом в бледножелтый цвет. При  $1200-1400^\circ\text{C}$  качественные изменения под микроскопом в промежуточной массе отметить не удалось.

Данные микроскопии были подтверждены соответствующими рентгенограммами, полученными с помощью ионизационного рентгенографического метода. Указанные рентгенограммы более удобны:

для сравнения интенсивностей, так как последние характеризуются непосредственно высотой пика соответствующей линии;

для более точных измерений положений диффракционных максимумов, что дает возможность получить значения  $d/n$ , очень близкие к эталонным, табличным данным.

В случае идентификации веществ с близкими значениями межплоскостных расстояний (кварц 3.35, полевой шпат 3.25) ионизационный метод, который дает не только положение, но и характер диффракционного максимума, является наиболее эффективным и надежным.

#### 4. Определение микротвердости отдельных фаз фарфора

Как известно, микротвердость является одним из физических свойств, которое может характеризовать качественные изменения исследуемых фаз. Поэтому явилось целесо-

образным провести целый ряд определений микротвердости в полированных шлифах с помощью прибора ПМТ-3. Полученные данные приведены в табл. 2

ТАБЛИЦА 2

№ п. п.	Температура обжига ( $^\circ\text{C}$ )	Продолжительность выдержки при данной температуре в часах	Наименование фазы образцов	Число микротвердости в $\text{кг}/\text{мм}^2$	Примечание
1	1200	5	Стекло	463	Стекловидная фаза измельченного пегматита
2	800	10	Промежуточная фаза фарфора*	75	
3	1000	10	То же	142	
4	1200	1	»	492	
5	1200	10	»	718	
6	1200	15	»	630	
7	1200	20	»	534	
8	1300	1	»	653	
9	1300	5	»	680	
10	1400	1	»	565	
11	1400	2	»	516	
12	—	—	Муллит	885	

Из приведенных значений микротвердости промежуточной фазы следует:

а) при обжиге фарфора от  $800$  до  $1000^\circ\text{C}$  значение микротвердости для промежуточной фазы увеличилось почти в два раза, что указывает на ее частичное обогащение расплавленными пылеватыми частицами полевого шпата;

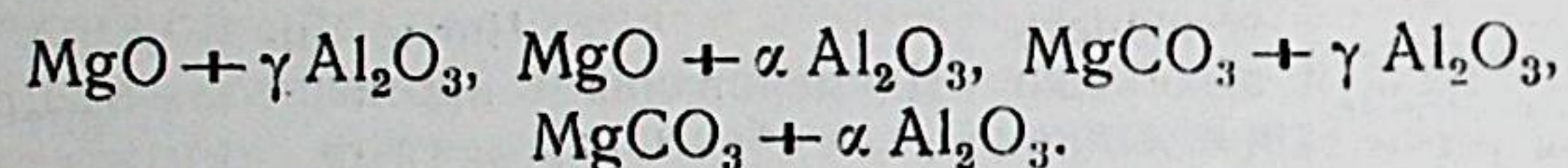
б) увеличение продолжительности выдержки при конечных температурах обжига приводит к уменьшению значений микротвердости.

\* Под промежуточной фазой фарфора подразумевается глинисто-каолиновая, составляющая + полевошпатовый расплав.

## II. Магнезиальная шпинель

### 1. Синтез шпинели и определение свободной окиси магния

С целью выяснения влияния различных исходных компонентов на скорость образования шпинели были приготовлены следующие смеси из химических чистых веществ:



Исходные компоненты были взяты в стехиометрическом соотношении 1:1 и отличались весьма высокой дисперсностью частиц.

Обжиг смесей указанного состава производился по двум режимам с целью определения влияния скорости нагрева на процесс образования шпинели.

1. Обжиг с постепенным подъемом температуры, который осуществлялся путем помещения образцов в холодную печь, после чего последняя разогревалась до максимальной температуры обжига со средней скоростью  $300^\circ$  в час. При максимальной температуре обжига производилась часовая выдержка, по истечении которой образцы быстро извлекались из печи.

2. Обжиг с резким нагревом, который отличался тем, что образцы вносились в заранее разогретую до максимальной температуры печь и выдерживались там в течение 1 часа, с последующей воздушной закалкой.

Интервал температур обжига  $1000\text{—}1600^\circ\text{C}$ .

Для количественной оценки влияния природы исходных компонентов и режимов обжига на скорость образования шпинели был произведен целый ряд определений несвязанной окиси магния.

Для растворения свободной окиси магния применялся 20% водный раствор хлористого аммония.

Результаты определений<sup>1</sup> несвязанной окиси магния для исследованных смесей показывают, что:

а) количество образующейся шпинели из смесей с углекислым магнием несколько ниже, чем из смесей чистых окислов, обожженных в равных условиях в интервале температур  $1000\text{—}1300^\circ\text{C}$ ;

б) количество шпинели, образующейся из смесей с  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  при обжиге в интервале температур  $1000\text{—}1300^\circ\text{C}$ , немного

<sup>1</sup> Относительная оценка количества образующейся шпинели производилась по содержанию свободной окиси магния.

выше, чем из смесей с  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исключение составляли образцы с  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  при обжиге  $1000^\circ\text{C}$ , в которых содержание свободной окиси магния в два раза больше, чем в образцах с  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

в) при температуре  $1300^\circ\text{C}$  скорость образования шпинели достигает наибольшего значения и становится равной для всех смесей;

г) количество образующейся шпинели при обжиге с резким нагревом в большинстве случаев несколько возрастает по сравнению с образцами того же состава, обожженными при медленном подъеме температуры.

### 2. Микроскопическое исследование хода реакции образования шпинели

Образование шпинели в твердой фазе изучалось под микроскопом в иммерсионных препаратах.

В результате проведенных исследований установлено:

1. Реакция образования шпинели из смесей указанных составов в пределах температур  $1000\text{—}1600^\circ\text{C}$  протекает в присутствии только исходных окиси магния,  $\gamma$ -глинозема и  $\alpha$ -глинозема. Количество исходных компонентов по мере повышения температуры уменьшается за счет связывания их в шпинель, и при  $1400\text{—}1600^\circ\text{C}$  они встречаются в иммерсионных препаратах в виде единичных агрегатов и отдельных зерен.

2. Шпинель, образующаяся во всех четырех исследованных смесях при обжиге в интервале температур  $1000\text{—}1600^\circ\text{C}$ , слагается изотропными агрегатами из мельчайших частиц с показателем преломления  $N=1.705\text{—}1.721$ .

3. Исходная окись магния, полученная посредством обжига углекислого магния при  $600\text{—}700^\circ\text{C}$ , в исследуемых смесях, при обжиге в интервале температур  $1000\text{—}1600^\circ\text{C}$  слагается, в преобладающем количестве, изотропными агрегатами с  $N=1.682\text{—}1.721$ . Единичные зерна периклаза с  $N=1.730\text{—}1.734$  наблюдаются лишь при  $1400\text{—}1500^\circ\text{C}$ .

5. Исходный  $\alpha$ -глинозем при обжиге смесей в интервале температур  $1000\text{—}1600^\circ$  представлен, в основном, удлиненными зернами с весьма слабой анизотропией в  $\perp$  николях.

6. Образцы, полученные из четырех исследуемых шихт, различающихся исходными компонентами, при обжиге в равных условиях имеют подобный фазовый состав.

7. Фазовый состав образцов, полученных путем обжига с резким и медленным нагревом, является близким для одних и тех же температур.

### 3. Исследование хода реакции образования шпинели с помощью ионизационного рентгенографического метода

При помощи данного метода исследовались смеси из  $MgCO_3 + \gamma Al_2O_3$  и  $MgO + \gamma Al_2O_3$ . При расшифровке полученных рентгенограмм было выявлено присутствие кристаллических фаз, указанных в табл. 3 и 4.

ТАБЛИЦА 3

Исходная смесь  $MgCO_3 + \gamma Al_2O_3$   
(Выдержка при конечной температуре обжига равна 1 часу)

Температура обжига в °С	Кристаллические фазы образца
1000	$\gamma Al_2O_3, \alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1100	$\alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1200	$\alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1300	$\alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1400	$MgAl_2O_4$
1500	$MgAl_2O_4$
1600	$MgAl_2O_4$

ТАБЛИЦА 4

Исходная смесь  $MgO + \gamma Al_2O_3$   
(Выдержка при конечной температуре обжига равна 1 часу)

Температура обжига в °С	Кристаллические фазы образца
1000	$\gamma Al_2O_3, \alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1100	$\alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1200	$\alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1300	$\alpha Al_2O_3, MgO, MgAl_2O_4$
1400	$MgO, MgAl_2O_4$
1500	$MgAl_2O_4$
1600	$MgAl_2O_4$

Таким образом, кристаллические фазы образцов, полученные из исходных смесей указанного состава, при обжиге в интервале температур 1000—1600°С представлены периклазом,  $\gamma$ -глиноземом, корундом и шпинелью, как это показывает экспрессный рентгеноанализ.

В результате проведенных исследований установлено следующее. В ходе реакции образования шпинели в температурных пределах 1000—1600°С в исследуемых образцах, наряду со шпинелью, присутствуют только исходные компоненты: окись магния,  $\gamma$ -глинозем и корунд.

Образования  $\beta$ -глинозема или магнезиальной разновидности  $\beta$ -глинозема не происходит, что подтверждается микроскопическими и рентгенографическими данными.

Обжиги исходных смесей с резким нагревом позволяют несколько увеличить скорость образования шпинели в большинстве проведенных опытов, по сравнению с медленным нагревом.

Применение лишь одного микроскопического метода исследования для изучения природы фаз, имеющих место в ходе реакции образования шпинели, является недостаточным. Последнее объясняется тем, что исходная окись магния и образующаяся шпинель обладают близкими оптическими свойствами: изотропностью, равенством значений показателя преломления (1.701—7.721) и агрегатным строением.

Исходные окись магния и  $\alpha$ -глинозем, получаемые в процессе обжига, отличаются от периклаза и корунда значениями показателей преломления, формой зерна и величиной двупреломления, но имеют рентгенограммы, характерные для последних.

### Заключение

В результате изучения микроструктуры и фазового состава двух видов тонкокерамических материалов — изоляторного фарфора и магнезиальной шпинели — показано, что наиболее целесообразным является сочетание методики микроскопических исследований одновременно в проходящем и отраженном свете с ионизационным рентгеноанализом.

Показана целесообразность применения специальных красителей для выявления отдельных фаз в отраженном свете.

Проведенные наблюдения дали возможность уточнить последовательность структурных превращений, происходящих при высокотемпературном обжиге изучавшихся материалов.

ДЛЯ ЗАМЕТОК



Подписано к печати 3/XII 1953 г. М-53020. Бумага 60 × 92/16. Бум. л. 1/2.  
Печ. л. 1. Уч.-изд. л. 0.66. Тираж 100. Заказ 957.

1-я тип. Издательства АН СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, д. 12.