

УДК 666.3-134:237

И. В. ПИЩ, Н. А. КИРДЯШКИНА

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ И ГРАНИТНЫХ ОТСЕВОВ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 10.12.2002)

Одним из требований к химической стойкости керамики является низкая водопроницаемость. Проницаемые поровые структуры связаны с усадочными напряжениями, спеканием, плотностью.

В качестве объекта исследования использовалось сырье Республики Беларусь, в частности каолинито-монтмориллонитовая глина, а добавками являлись каолин месторождения «Ситница», шамот, гранитные отсеvy (отход камнедробления Микашевичского ГОК).

Глина по минералогическому составу представляет собой смешанную структуру, образованную напластованием каолинито-монтмориллонитовых слоев. По своим технологическим свойствам глина является среднепластичной, среднedisперсной, тугоплавкой, полуокислой (содержание Al_2O_3 16—18%).

Известно [1], что усадка глинистых минералов начинается с момента разрушения кристаллической структуры. Согласно данным дифференциально-термического анализа (ДТА), у глины при 550—570 °C наблюдается эндотермический эффект, свидетельствующий о разрушении кристаллической структуры. Для полиминеральных глин усадка начинается примерно с 500 °C. По мнению авторов [2], усадка в основном связана с происходящими изменениями в структуре каолинита. Для монтмориллонита разрушение кристаллической структуры происходит начиная с 800 °C. По водопоглощению и усадке можно судить о спекаемости глины. Для исследуемой глины с повышением температуры от 1000 до 1200 °C водопоглощение изменялось от 8,9 до 2,5% соответственно, а усадка — от 12,8 до 15,6%, достигается полное спекание. Для снижения усадки и пористости, увеличения химической стойкости в состав керамических масс вводился метадиабаз, шамот и каолин. Шамот получен из исследуемой глины путем обжига при 1050 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Шамот имел следующий зерновой состав (мас.%): 2—1 мм — 25; 1—0,5 мм — 25; менее 0,5 мм — 50%.

В качестве добавок, как уже отмечалось выше, использовали природный каолин месторождения «Ситница» и гранитные отсеvy. Отличительными особенностями каолина являются значительное количество включений кварца, железистых примесей, непостоянство химического и гранулометрического состава. Гранулометрический состав представлен преимущественно песчаной фракцией, количество которой достигает 40—50%, на истинно глинистые частицы приходится 20%.

Гранитные отсеvy относятся к основным магматическим породам и характеризуются присутствием оксида алюминия, щелочных и щелочно-земельных оксидов. Основными кристаллическими фазами являются плагиоклаз, микроклин, кварц, роговая обманка. Фракционный состав представлен зернами размером 0,1—0,2 мм, округленной реже призматической формы [3]. Усредненный химический состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Каолин применяется в качестве отошачающей добавки, поскольку содержит малое количество глинистых минералов, увеличивает в массе содержание Al_2O_3 . Добавки вводили в состав керамической массы до 40%. Исходные материалы предварительно высушивали при температуре 90 °C, затем измельчали, просеивали через сито № 1, перемешивали, увлажняли до влажности 22%. Опытные образцы изготавливали методом пластического формования размером 10×10×50 мм, которые подвергали сушке и обжигу в интервале температур 1000—1150 °C.

Таблица 1. Усредненный химический состав исходных сырьевых материалов

Наименование компонента	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п. п. п
Глина	66,3	16,2	6,4	0,65	1,30	0,78	0,21	0,81	7,55
Каолин «Ситница»	59,3	29,26	1,03	0,9	0,25	0,21	1,08	0,86	1,07
Гранитные отсеvy	67,5	15,8	4,18	0,45	4,20	1,60	3,9	2,77	1,32

Общую усадку определяли по изменению линейных размеров высушенных и обожженных образцов. При содержании в исходном составе 40% добавки общая усадка при 1000 °С составляла 6,4%, то при 1150 °С—10%. При низкой температуре (1000 °С) глина, по-видимому, находится в полупластическом состоянии. При 1150° происходит интенсивная усадка. Из трех добавок наибольшую усадку вызывает каолин, поскольку содержит около 50% мелкодисперсной песчаной фракции. Поэтому в отдельности добавлять каолин в качестве отошающей добавки нецелесообразно. Введение в комплексе двух отошающих добавок каолина и шамота (рис. 1) позволяет получить стабильную усадку 9,5—10,5% при температуре обжига 1050 °С.

С увеличением содержания шамота и уменьшения каолина усадка снижается. При повышении температуры до 1150 °С усадка увеличивается до 11,5—12,5%. Усадочные напряжения, которые возникают при высоких температурах, оказывают влияние на изменение пористости, плотности, водопоглощения и химической стойкости. В образцах, содержащих глину, шамот и каолин, установлено водопоглощение 8—11%, открытая пористость 16—24%, плотность 2000—2200 кг/м³. С увеличением температуры термообработки водопоглощение, пористость, водопроницаемость снижаются, а плотность — возрастает. При исследовании влияния гранитных отсеvов на свойства синтезированных материалов выявлено следующее. Усадка по сравнению с другими добавками выше на 2—3%. Очевидно, более интенсивно происходит процесс спекания, который протекает равномерно в области температур 1000—1150 °С.

Введение в состав массы гранитных отсеvов в количестве до 30% способствует уменьшению пористости до 13%, водопоглощения до 6,8%, а также увеличению плотности до 2310 кг/м³, механической прочности при изгибе до 30 МПа. Образцы под давлением 0,15 МПа были водонепроницаемы в течение 5—7 мин. Поскольку усадка синтезированных образцов при наличии в керамической массе гранитных отсеvов выше по сравнению с образцами, содержащими каолин и шамот, то для интенсификации процесса спекания использовалась комплексная добавка гранитные отсеvy — шамот. Изменение некоторых свойств образцов в зависимости от количества введенной комплексной добавки представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка при увеличении содержания гранитных отсеvов водопоглощение, пористость снижается, а плотность — возрастает. Добавка гранитных отсеvов приводит к более полному

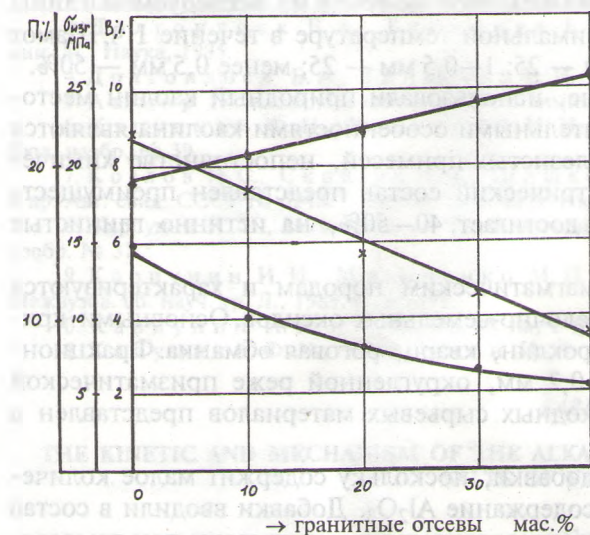


Рис. 1. Зависимость водопоглощения, пористости, механической прочности от содержания полевошпатового сырья керамических материалов на основе огнеупорной глины

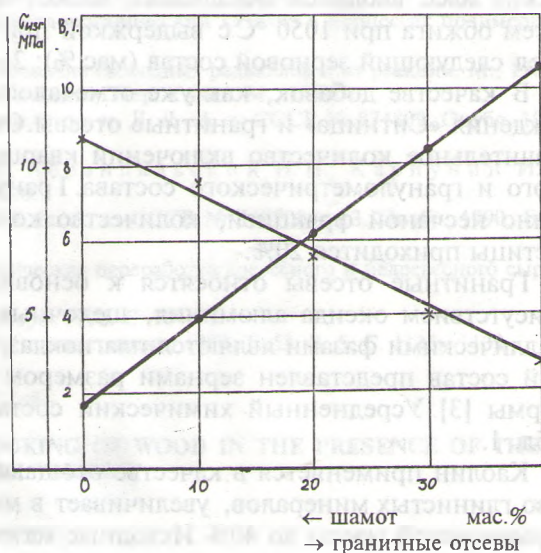


Рис. 2. Зависимость водопоглощения и механической прочности керамических материалов на основе тугоплавкой глины

спеканию, поскольку образуются железощелочесиликатная стеклофаза, способствующая жидкофазному спеканию. Происходит изменение и фазового состава, что несомненно влияет на химическую стойкость. По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза представлена α -кварцем, анортитом, гематитом, муллитом, плагиоклазом, диопсидом.

Как видно из рис. 3, при добавке в опытные массы гранитных отсеков повышается химическая стойкость к концентрированной серной кислоте и 35%-ому раствору NaOH. Положительное влияние на повышение химической стойкости, на наш взгляд, объясняется не только флюсующим действием гранитных отсеков, при добавке которых снижается водопоглощение, пористость и соответственно повышается плотность. Наличие в составе гранитных отсеков примерно 4,2% оксидов железа и 4,5% оксидов R_2O позволяет получить реакционную железощелочную стеклофазу, способную растворять в первую очередь кислотные оксиды, в частности SiO_2 , что обеспечивает повышение вязкости расплава. За счет процесса спекания происходит формирование более плотной структуры. Как уже отмечалось [3], при наличии гранитных отсеков в исходной массе в температурном интервале 1000–1200 °C в синтезируемых образцах происходит формирование твердых растворов, пироксенов, обладающих высокой кислотостойкостью.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать выводы.

1. На основе местной тугоплавкой глины и флюсующе отошающих добавок возможно получить химически стойкие керамические материалы.
2. Установлено влияние, как отдельных добавок, так и их комплексов на основные свойства, определяющие химическую стойкость синтезированных материалов. Судя по значениям усадки, водопоглощения, плотности, лучшие результаты получены при использовании комплекса шамот — гранитные отсеки, которые позволяют уменьшить усадку и тем самым снизить усадочные напряжения, уменьшить количество пор и получить плотноспекшийся образец.
3. Благодаря использованию гранитных отсеков, при температуре 1100–1200 °C образуется реактивная щелочесиликатная стеклофаза, способствующая растворению кислотных оксидов и формированию щелочестойкой структуры, а также за счет образования твердых пироксеноподобных растворов получают керамические материалы с высокой кислото- и щелочестойкостью.

Литература

1. Виноградова Л. В., Гальперина М. Н., Попильский К. Я. Влияние усадочных напряжений на формирование водопроницаемой структуры кислотоупорных керамики из глин различного минералогического состава: Тр. НИИСтройкерамика. М., 1976. Вып. 53. С. 86–99.
2. Гальперина М. К., Ерохина Л. В. Кинетика изменения структуры в процессе обжига глин различного минералогического состава: Тр. НИИСтройкерамика: М., 1981. Вып. 40. С. 3–18.
3. Левицкий И. А., Павлюкевич Ю. Г. Фазообразование в керамических массах, содержащих метадиабазы // Стекло и керамика. 1999. № 8. С. 19–23.

PISHCH I. V., KIRDYASHKINA N. A.

OPPORTUNITY OF THE RECEIPT OF CHEMICALLY DURABLE MATERIALS ON THE BASE OF REFRACTORY CLAYS AND GRANITE SCREENING

Summary

Results of the investigation of metediabaz influence on physical-chemical properties of synthesized samples are presented. Temperature-time parameters and criteria for production of chemical durable materials have been established.

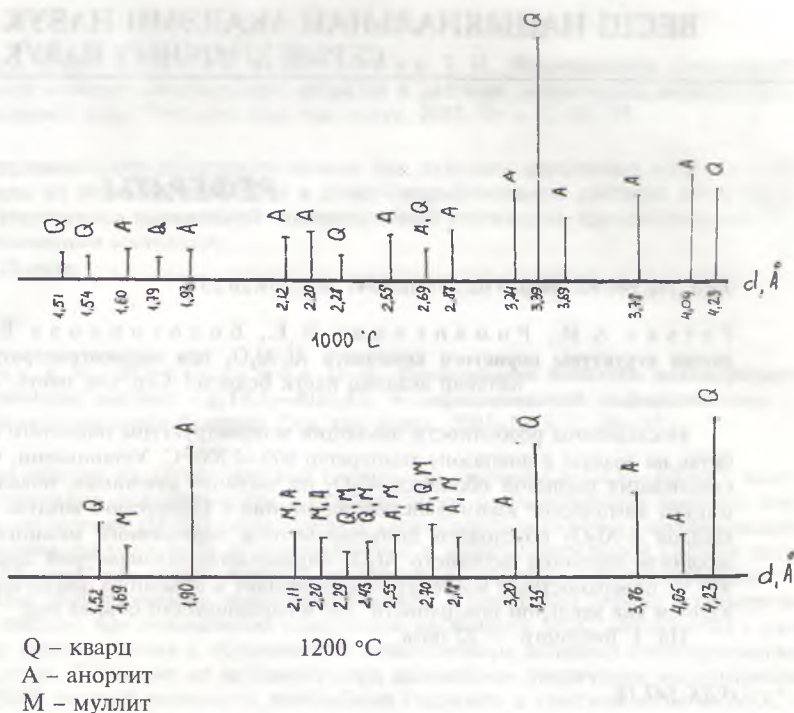


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма опытных образцов (состав № 5) на основе огнеупорной глины