

УДК 666.5:666.3—134.2

*И. В. ПИЩ, Г. Н. СУПИЧЕНКО, Н. А. КИРДЯШКИНА, С. А. МАРЦИНКЬЯН*

### **КОРРОЗИЙНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ К ДЕЙСТВИЮ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**

*Белорусский государственный технологический университет*

*(Поступила в редакцию 14.10.2003)*

При контактном взаимодействии агрессивных реагентов, к которым принадлежат минеральные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  и др.) происходят гетерогенные реакции, приводящие к коррозии. Последняя, с одной стороны, предопределяется наличием пор, их формой, размерами, распределением кристаллической и стекловидной фаз в керамических материалах. С другой стороны, скорость коррозии зависит от концентрации реагентов, температуры и давления.

Коррозионное разрушение осуществляется при химическом взаимодействии минеральных кислот с керамикой, результатом которого является полная или частичная потеря прочности образцов. Известно, что в процессе химической коррозии происходит растворение и разложение аморфных и кристаллических фаз, возможно образование новых метастабильных соединений [1].

Цель данной работы — изучение химической стойкости керамических материалов к различным минеральным кислотам для разных периодов их взаимодействия.

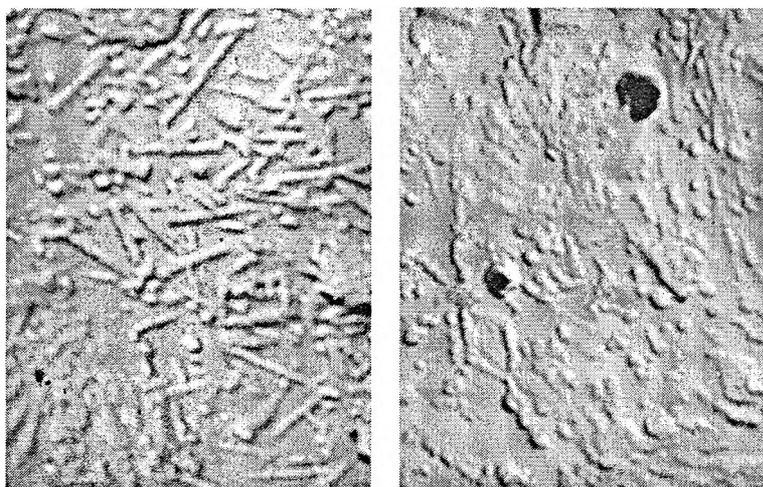
Объектом данного исследования явились образцы, которые были синтезированы ранее на основе системы глина—шамот—гранитные отсеvy. Составы опытных керамических масс, принятые для исследования, включали каолинито-монтмориллонитовую глину месторождения «Городок» 2-ой слой (Беларусь) (состав 1), каолинито-гидрослюдистую огнеупорную глину ДНПК месторождения «Новорайское» (Украина) (состав 2). Благоприятным фактором для спекания глины месторождения «Городок» является высокая дисперсность, небольшое содержание карбонатов, умеренное количество кварца. В области температур 1050—1150 °С обеспечивается высокая степень спекания глины.

В качестве плавня использовали гранитные отсеvy—отходы Микашевического ГОК (Беларусь). Отощение масс производили шамотом. Шамот получали путем обжига глины «Городок» при температуре 1050 °С.

Химический состав опытных образцов на основе вышеуказанных глин отличается в основном содержанием оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Образцы, синтезированные на основе состава 2, обладали повышенным содержанием  $Al_2O_3$ . При введении глины ДНПК в состав опытной массы увеличивается содержание оксида  $Al_2O_3$ , способствующего улучшению керамических свойств материалов. Опытные образцы обжигали в интервале температур 1000—1100—1150 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Фазовый состав оказывает значительное влияние на свойства химически стойких керамических материалов. Его определяли на основании рентгенограмм, которые снимались на дифрактометре ДРОН-3 и УРС-50 с излучением  $CuK\alpha$ . Установлено, что в образцах, синтезированных на основе глины месторождения «Городок», основными кристаллическими фазами являются  $\alpha$ -кварц, анортит, муллит. Наибольшие дифракционные максимумы принадлежат  $\alpha$ -кварцу, что является вполне закономерным, так как местные глины, как правило, содержат большее количество свободного кварца по сравнению с каолинито-гидрослюдистыми глинами. При различных температурах термообработки можно наблюдать изменение интенсивности пиков фаз. При увеличении температуры обжига до 1150 °С в опытных образцах происходит снижение пиков, принадлежащих  $\alpha$ -кварцу, гематиту и анортиту, так как они переходят в расплав.

Основными кристаллическими фазами в образцах второго состава являются  $\alpha$ -кварц, анортит, муллит. С увеличением температуры обжига образцов интенсивность дифракционных мак-



*a*

*б*

Электронно-микроскопические снимки опытных образцов, обожженных при температуре 1200 °С: *a* — состав 1; *б* — состав 2

симумов, отвечающих  $\alpha$ -кварцу, становится меньше, что является следствием растворения его в расплаве. Наряду с этим происходит рост интенсивности дифракционных максимумов муллита, образование которого в начальный период времени определяется главным образом количеством каолинита.

По данным электронно-микроскопического анализа, муллит в образцах из глины ДНПК, обожженных при 1150 °С, представлен большим количеством кристаллов в виде игл 1–2 мкм (рисунок, *a*), в образцах из глины месторождения «Городок» кристаллы муллита слабо развиты и имеют размеры менее 0,5 мкм (рисунок, *б*).

Исследования коррозионной устойчивости синтезированных керамических материалов проводили по методике определения кислотостойкости по ГОСТу 473-91 с использованием растворов  $H_2SO_4$  (концентрация 94%, 60, 30%),  $HCl$  (1 моль/л),  $HNO_3$  (1 моль/л) и различной продолжительности обработки образцов. Результаты определения кислотостойкости опытных образцов при различном времени обработки представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Кислотостойкость (%) опытных образцов при обработке серной кислотой

| Номер состава | Температура обжига, °С | Концентрация $H_2SO_4$ , % |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|               |                        | 94                         |      |      | 60   |      |      | 30   |      |      |
|               |                        | время кипячения, ч         |      |      |      |      |      |      |      |      |
|               |                        | 1                          | 3    | 6    | 1    | 3    | 6    | 1    | 3    | 6    |
| 1             | 1000                   | 97,7                       | 95,8 | 94,9 | 98,8 | 98,3 | 96,3 | 99,4 | 99,0 | 98,5 |
|               | 1100                   | 98,4                       | 97,0 | 95,3 | 99,0 | 98,5 | 97,4 | 99,7 | 99,2 | 98,7 |
|               | 1150                   | 98,9                       | 97,5 | 96,2 | 99,5 | 99,1 | 97,8 | 99,8 | 99,3 | 98,9 |
| 2             | 1000                   | 98,9                       | 98,2 | 96,3 | 99,1 | 98,5 | 97,6 | 99,2 | 98,9 | 98,6 |
|               | 1100                   | 99,3                       | 98,7 | 97,8 | 99,3 | 98,7 | 98,0 | 99,5 | 99,0 | 98,8 |
|               | 1150                   | 99,4                       | 98,9 | 98,1 | 99,8 | 98,3 | 97,8 | 99,7 | 99,0 | 98,7 |

Из таблицы следует, что самое сильное разрушающее действие на образцы оказывает 94%  $H_2SO_4$ , причем в большей степени разрушению подвержены образцы с повышенным содержанием железосодержащих соединений (состав 1) и обожженные при температуре 1000 °С, тем не менее кислотостойкость образцов составов 1 и 2 достаточно высокая и составляет 96,3 и 94,6% при кипячении в течении 6 ч соответственно.

Кислотостойкость образцов, обработанных соляной и азотной кислотами в течении 1, 3 и 6 ч, представлена в табл. 2.

В результате эксперимента установлено, что потеря массы опытных образцов составов 1 и 2, обработанных как соляной, так и азотной кислотами, незначительна и составляет 1,6 и 0,8% соответственно.

Исследование кислотостойкости при выдержке опытных образцов при комнатной температуре в 1 н. растворе серной и соляной кислот в течение 72 ч показало их незначительное разрушение.

Т а б л и ц а 2. Кислотостойкость (%) опытных образцов при обработке соляной и азотной кислотами

| Номер состава | Температура обжига, °С | Концентрация HCl, моль/л |       |       | Концентрация HNO <sub>3</sub> , моль/л |       |       |
|---------------|------------------------|--------------------------|-------|-------|--|-------|-------|
|               |                        | 1                        | 1     | 1     | 1                                      | 1     | 1     |
|               |                        | время кипячения, ч       |       |       |  |       |       |
|               |                        | 1                        | 3     | 6     | 1                                      | 3     | 6     |
| 1             | 1000                   | 99,2                     | 98,54 | 98,0  | 99,27                                  | 98,92 | 98,4  |
|               | 1100                   | 99,47                    | 98,9  | 98,3  | 99,44                                  | 99,0  | 98,64 |
|               | 1150                   | 99,6                     | 99,2  | 98,6  | 99,51                                  | 99,13 | 98,8  |
| 2             | 1000                   | 99,6                     | 99,0  | 98,5  | 99,7                                   | 99,4  | 98,2  |
|               | 1100                   | 99,7                     | 99,2  | 98,7  | 99,8                                   | 99,59 | 98,4  |
|               | 1150                   | 99,75                    | 99,32 | 98,92 | 99,8                                   | 99,7  | 98,5  |

По данным рентгенофазового анализа в образцах на основе глины ДНПК, обработанных в серной кислоте и обожженных при температуре 1100 °С, помимо стеклофазы, разрушается муллит. В образцах из глины «Городок» разрушается муллит, анортит и гематит, причем разрушение в них муллита происходит более интенсивно, чем в образцах из глины ДНПК. Вероятно, это можно объяснить несовершенством кристаллических решеток новообразований муллита (рисунков). В рентгенограммах опытных образцов, обработанных соляной и азотной кислотами, значительных изменений нет.

Одним из факторов, влияющих на разрушение керамических материалов, является сила кислоты. Поскольку значение рКа для азотной кислоты составляет -1,64, а для серной — -3, то процесс разрушения керамических материалов под действием серной кислоты при нормальных условиях протекает интенсивнее. Химический анализ образцов до и после испытания в 94%-ной серной кислоте в течение 6 ч, выполненный на приборе СРМ-25, представлен в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Химический анализ опытных образцов до и после обработки

| Содержание оксидов, %          | Состав 1     |                 | Состав 2     |                 |
|--------------------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
|                                | до испытания | после испытания | до испытания | после испытания |
| SiO <sub>2</sub>               | 69,5         | 78,25           | 61,9         | 73,56           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,2         | 13,4            | 22,73        | 19,21           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,29         | 3,25            | 3,3          | 2,84            |
| CaO                            | 1,45         | 1,32            | 1,38         | 1,31            |
| MgO                            | 0,82         | 0,76            | 0,8          | 0,63            |
| K <sub>2</sub> O               | 1,77         | 1,37            | 1,58         | 1,49            |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,25         | 1,65            | 1,27         | 0,96            |

По данным табл. 3 в образцах состава 1 содержание оксида алюминия сокращается в 1,5 раза, а в образцах состава 2 — 1,18. Содержание оксида железа в образцах из глины «Городок» уменьшается в 1,9 раза, а из глины ДНПК — 1,16. Содержание оксида кремния в образцах обоих составов изменяется незначительно. По-видимому, образовавшиеся сернокислые соли алюминия и железа растворимы и удаляются из пробы при ее обработке водой, а появившийся в процессе разложения силикатов гелеобразный кремнезем нерастворим в воде.

Таким образом, наиболее сильное разрушающее действие на керамические материалы оказывает серная кислота. Максимальной кислотостойкостью (97—99%) обладают опытные образцы составов 1 и 2, синтезированные при температуре 1150С. Керамические материалы вышеуказанных составов могут быть рекомендованы для футеровки химических аппаратов.

### Литература

1. Богатырева Ж. Д., Касиневская А. В. // Стекло и керамика. 1991. № 10. С. 10—11.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1981.

*PISCH I. V., SUPICHENKO G. N., KIRDYASHKINA N. A., MARTSYNKYAN S. A.*

### CORROSION STABILITY OF CERAMIC MATERIALS TOWARDS MINERAL ACIDS

### Summary

Chemical durability of ceramic materials synthesized at various temperatures, towards sulfuric, hydrochloric and nitric acid has been investigated. Influence of chemical and phase composition on chemical durability has been determined, the correlation between acid concentration and time and temperature factors in the process of ceramic destruction has been revealed.