

УДК 666.5:666.3-134.2

И. В. ПИЩ, Н. А. КИРДЯШКИНА

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ СОСТАВА ГЛИН И ПОЛЕВОШПАТОВОГО СЫРЬЯ**

*Белорусский государственный технологический университет*

*(Поступила в редакцию 10.06.2003)*

С целью повышения физико-химических свойств химически стойкой керамики изучали влияние полевошпатового сырья на ее свойства. В состав химически стойкой керамической массы обычно входят огнеупорная или тугоплавкая глина, шамот, а также флюсующие добавки, обеспечивающие высокую степень спекания, снижение температуры термообработки и улучшение ряда свойств керамических материалов.

В качестве такой добавки может быть использовано полевошпатовое сырье Вишнегорского месторождения (Россия). Основными минералами, присутствующими в полевошпатовом сырье, являются альбит, анортит, микроклин, каолинит, кварц. Сопутствующие минералы — магнетит, гетит, ильменит, турмалин. Очевидно, что сопутствующие минералы не оказывают значительного влияния на процесс спекания керамических масс. Химический состав полевошпатового сырья представлен следующими оксидами (мас. %):  $\text{SiO}_2$  — 59,77;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 23,7;  $\text{TiO}_2$  — 0,01;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,26;  $\text{CaO}$  — 0,7;  $\text{MgO}$  — 0,3;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 7,89;  $\text{K}_2\text{O}$  — 6,77; п.п.п. — 0,8. Как видно, общее содержание оксидов  $\text{R}_2\text{O}$  составляет 14,66, калиевый модуль  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  равен 0,858.

В состав керамической массы вводили 10—40% полевошпатового сырья. Исследовали влияние температурно-временных факторов на физико-химические свойства синтезированных материалов. Опытные образцы обжигали в температурном интервале от 1000 до 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. По стандартным методикам определяли основные физико-технические свойства синтезированных образцов.

В качестве объектов исследования были взяты огнеупорная глина месторождения «Ново-Райское» (Украина) (состав 1) и тугоплавкая — месторождения «Городок» (Республика Беларусь) (состав 2). По данным химического состава, в первой глине соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 1,58, а  $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$  — 0,42, а во второй — данные соотношения равны 4,38 и 0,45 соответственно. Для стабилизации усадки вводили шамот из вышеуказанных глин, полученный путем их обжига при температуре 1100 °С. Гранулометрический состав шамота представлен следующими фракциями (мм): 2÷1—5%; 1÷0,5—25; 0,5÷0,08—15; < 0,08—55%. С увеличением

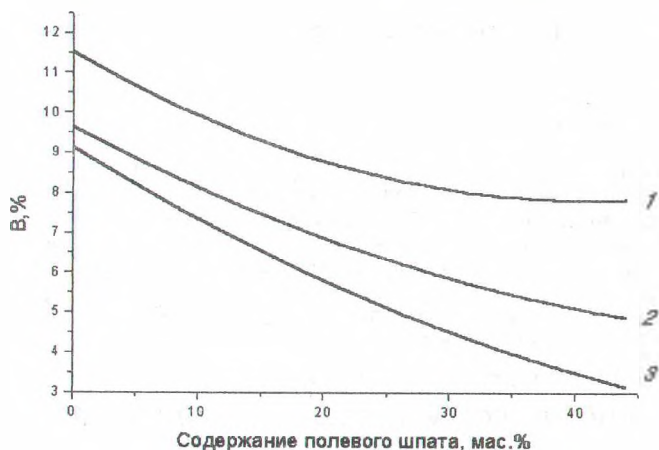


Рис. 1. Зависимость водопоглощения керамических материалов состава 1 от содержания полевошпатового сырья и температуры термообработки (°С): 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200

содержания шамота усадка уменьшается, а при повышении температуры термообработки — возрастает. Для масс, содержащих тугоплавкую глину, минимальная общая усадка (8—10%) достигается при температуре 1050 °С и содержании шамота 30—40%. Для огнеупорной глины такая же усадка достигается при температуре 1200 °С. На процесс спекания оказывает влияние количество вводимого плавня — полевошпатового сырья.

При постепенной замене шамота на полевошпатовое сырье при постоянном содержании огнеупорной глины происходит снижение водопоглощения, пористости и увеличение механической прочности. Максимальная прочность при изгибе составляет 24,5 МПа. Минимальное

водопоглощение синтезированных образцов — 3,5% при их термообработке при температуре 1200 °С. Зависимость водопоглощения опытных образцов состава 1 от содержания плавня и температуры термообработки представлены на рис. 1. Данные показатели для тугоплавкой глины месторождения «Городок» несколько выше при сравнении значений, полученных для огнеупорной глины (рис. 2).

Сравнивая экспериментальные данные исследования двух глин, сделаем заключение, что на основе тугоплавкой глины можно получить изделия с достаточно плотной структурой и высокой механической прочностью при изгибе. При увеличении количества плавня в составе опытных масс наблюдается снижение водопоглощения.

Введение в состав керамической массы полевошпатового сырья способствует увеличению количества стекловидной фазы, что приводит к уменьшению пористости и росту прочности. При повышении температуры синтеза от 1000 до 1200 °С происходит изменение фазового состава опытных образцов, полученных на основе огнеупорной каолинито-гидрослюдистой глины (рис. 3). Как видно из штрих-рентгенограммы, наблюдается уменьшение величины пиков, принадлежащих  $\alpha$ -кварцу, анортиту, что, вероятно, связано с его растворением в расплаве. Появляются пики, характерные для муллита. Однако при данной температуре процесс кристаллизации муллита полностью не завершен. Таким образом, кристаллические фазы при 1200 °С представлены  $\alpha$ -кварцем, муллитом, анортитом. На эти свойства влияет значение калиевого модуля. Установлено, если калиевый модуль более 0,6, то достигается наиболее высокая степень спекания и максимальное значение механической прочности.

На наш взгляд, увеличение количества  $K_2O$  в составе стекловидной фазы приводит к возрастанию вязкости и поверхностного натяжения, что способствует более полному спеканию и снижению пористости и увеличению механической прочности. Установлено, что температура термообработки так же, как и калиевый модуль, наличие в составе оксидов  $RO$ ,  $R_2O$ ,  $Fe_2O_3$  влияют на формирование стекловидной фазы. При температуре 1150 °С у синтезированных образцов на основе тугоплавкой глины наблюдается снижение величины пиков  $\alpha$ -кварца, увеличивается количество муллита и уменьшается анортита. Однако высокое содержание кремнезема в глине приводит к повышению пористости, водопоглощения по сравнению с образцами на основе огнеупорной глины.

На химическую стойкость керамических материалов оказывают влияние не только химико-минералогический состав глин, но и добавки [1]. На основе проведенных исследований двух глин различных по химико-минералогическому составу, можно сделать вывод, что критериями спекания являются соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$ ;  $RO/R_2O$  и  $\Sigma(RO+R_2O+Fe_2O_3)$ . Для различных составов на основе тугоплавких глин эти соотношения и значения химической стойкости по отношению к концентрированной серной кислоте и 30%-ному раствору NaOH представлены в таблице.

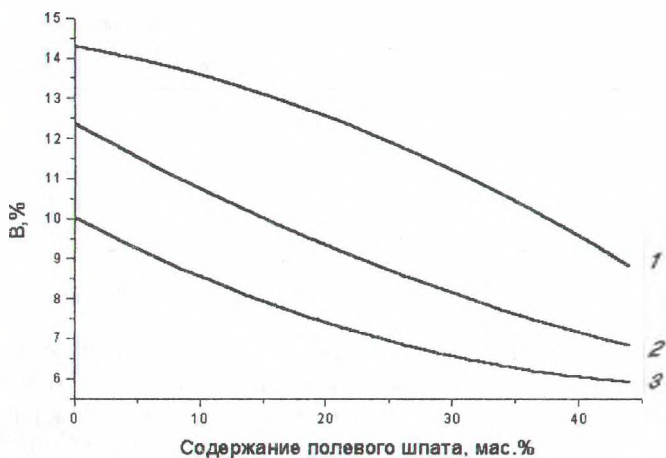


Рис. 2. Зависимость водопоглощения керамических материалов состава 2 от содержания полевошпатового сырья и температуры термообработки (°С): 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200

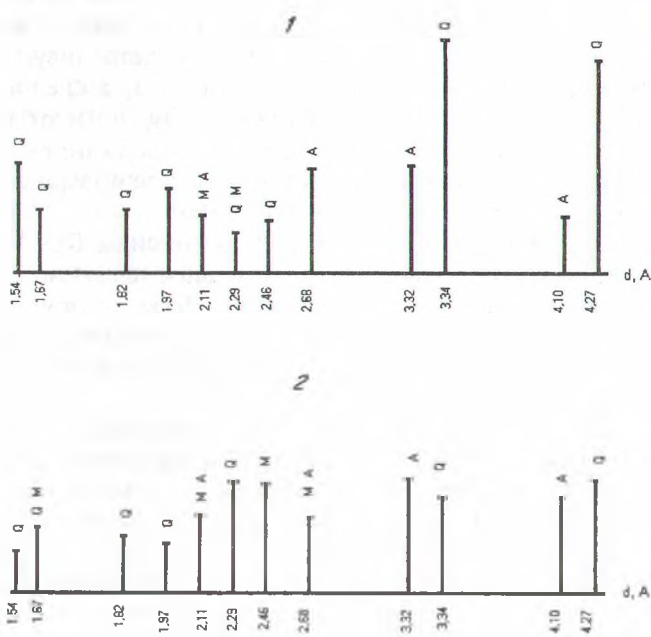


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма опытных образцов состава 1, синтезированных при температурах (°С): 1 — 1000; 2 — 1200. Q — кварц; A — анортит; M — муллит

**Свойства синтезированных образцов на основе тугоплавкой глины**

Номер состава	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ(RO+R <sub>2</sub> O+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	RO/R <sub>2</sub> O	В*,%	К*,%	Щ*,%
1	4,36	8,44	0,44	7,3	92,5	82,3
2	4,11	9,27	0,1	7,3	93,4	83,6
3	3,88	10,1	0,24	7,9	94,3	93,37
4	3,66	10,78	0,19	5,8	98,7	94,37
5	3,46	11,48	0,16	3,6	98,4	87,37

Примечание. В\* — водопоглощение, К\* — кислотостойкость, Щ\* — щелочестойкость.

На основе представленной таблицы для получения кислото- и щелочестойких образцов необходимо, чтобы отношение RO/R<sub>2</sub>O было 0,16—0,19; Σ(RO+R<sub>2</sub>O+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)—10—11; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—3,0—3,6. В частности [2], подтверждается, что при содержании кремнезема 71—72%, отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должно быть выше 3. Но на химическую стойкость оказывает влияние не только химический состав, но и минералогический, стекловидная фаза, степень совершенства формирующихся кристаллических фаз.

Известно [2], что Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может в процессе обжига перейти в гематит, обладающий низкой кислотостойкостью. В случае использования тугоплавкой глины содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 6%. Но методом РФА регистрируется незначительное количество гематита. При содержании в массе R<sub>2</sub>O > 2%, оксид железа не кристаллизуется в гематит, а переходит в стекловидную фазу [2], поэтому образование гематита, а следовательно, и снижение кислотостойкости зависит не только от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и от присутствия R<sub>2</sub>O. Тем более, использование полевошпатового сырья с высоким содержанием K<sub>2</sub>O позволяет получить химически стойкие материалы, содержащие муллит с более совершенной кристаллической решеткой, обеспечивающей высокую кислотостойкость.

Поскольку в расплав переходят оксиды RO, R<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, частично SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то такая стекловидная фаза оказывает положительное влияние и на щелочестойкость. Щелочные оксиды, присутствующие в стекловидной фазе, разрушают группы [AlO<sub>6</sub>], переводя их в группу [AlO<sub>4</sub>], укрупняют их, что в конечном счете способствует повышению вязкости, поверхностного натяжения расплава, полному спеканию и образованию более плотного и химически стойкого черепка.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено влияние химико-минералогического состава глин и полевошпатового сырья на химическую стойкость синтезированных образцов, определены оптимальные температуры синтеза и критерии влияния отношений RO/R<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их свойства.

### Литература

1. Павлов В. Ф. Пути повышения качества кислотоупорных изделий. М.: ВНИИЭСМ, 1977. С.23—26.
2. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат, 1977.

PISHCH I. V., KIRDYASHKINA N. A.

### INFLUENCE OF CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF CLAYS AND FELDSPAR ON PROPERTIES OF CHEMICALLY DURABLE CERAMIC MATERIALS

#### Summary

Results of investigations of dependence of chemical durability of ceramic samples on mineral and chemical composition of kaolin-hydromica clays have been given. Feldspar influence on sintering processes and the phase composition of samples synthesized on a base of given clays has been established, and the criteria of oxide relations at which a maximal reagent resistance in relation to concentrated sulphuric acid and 30% solution of NaOH are achieved.