

ПРОИЗВОДСТВО

УДК 666.19:621.74.04

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ И ОГНЕУПОРНОСТЬЮ

© Д-р техн. наук И.В. Пищ, Н.А. Гвоздева, П.В. Деревянко

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

Приведены результаты исследований зависимости физико-химических свойств керамических образцов от количества вводимых сверх 100 % добавок $ZrSiO_4$ и TiO_2 . Установлено влияние добавок $ZrSiO_4$ и TiO_2 на процессы спекания, фазовый состав образцов, синтезированных на основе огнеупорной каолинито-гидрослюдистой глины, а также определены оптимальные количества добавок, при которых достигается максимальная механическая прочность при изгибе, химическая стойкость к 94%-ной H_2SO_4 и к 30%-ому раствору $NaOH$.

Коррозионная стойкость и огнеупорность керамики зависит от структуры, фазового состава, пористости синтезированных материалов. В результате взаимодействия с агрессивными химическими реагентами, которые находятся в жидком или газообразном состоянии, происходит коррозионное разрушение. В зависимости от плотности и фазового состава образцов может происходить сплошная или избирательная коррозия [1]. Коррозионное разрушение приводит к потере прочности, огнеупорности, к снижению других эксплуатационных показателей. Продление срока службы коррозионноустойчивых материалов является важной проблемой для многих отраслей промышленности.

Улучшить эксплуатационные свойства можно путем введения в состав керамических масс добавок, обладающих высокой химической стойкостью, к которым относятся $ZrSiO_4$, TiO_2 и др. В частности, циркон обладает высокой кислотостойкостью, но менее стоек к действию щелочей. Введение в состав керамических масс циркона увеличивает количество кристаллической фазы [2]. Отмечается [3], что диоксид титана TiO_2 , введенный в состав массы в количестве до 10 %, не оказывает влияние на спекание, однако интенсифицирует процесс муллитобразования,

что повышает огнеупорность керамического материала. Внедрение TiO_2 в кристаллическую решетку муллита происходит в интервале температур 1300—1600 °С. С увеличением содержания TiO_2 в исходной массе повышается количество кристаллической фазы, обуславливающей возрастание механической прочности и химической стойкости. Малые добавки TiO_2 снижают вязкость стеклофазы ввиду повышенной кристаллизации муллита [4].

Для получения химически стойкого керамического материала в состав, содержащий огнеупорную глину ДНПК и шамот, вводили сверх 100 % добавки $ZrSiO_4$ и TiO_2 как отдельно в количестве 3—15 мас. %, так и совместно.* Методом пластического формования были получены образцы, на которых определяли основные физико-химические показатели.

При исследовании влияния температурно-временных факторов установлено, что при повышении температуры с 1000 до 1200 °С и выдержке при максимальной температуре до 2 ч плот-

* Здесь и далее по тексту массовые проценты.

ность, механическая прочность и коррозионная стойкость опытных образцов возрастают.

Установлено, что при увеличении количества $ZrSiO_4$ в составе керамической массы с 3 до 15 % плотность опытных образцов изменяется от 1850 до 2040 $кг/м^3$ при температуре термообработки 1000 °С. Повышение температуры синтеза до 1200 °С не оказывает значительного влияния на изменение плотности.

При введении в состав опытных масс TiO_2 в тех же количествах плотность синтезированных образцов находится в пределах 1800—2170 $кг/м^3$. Водопоглощение опытных образцов снижается с 6 до 3 % при повышении температуры синтеза с 1100 до 1200 °С. Причем при введении в состав опытных масс 15 % TiO_2 водопоглощение на 2—3 % ниже по сравнению с образцами, содержащими аналогичное количество $ZrSiO_4$. Соответственно с уменьшением водопоглощения возрастает усадка.

Таким образом, вводимые добавки повышают температуру спекания и увеличивают прочность, химическую стойкость и огнеупорность.

Зависимость механической прочности при изгибе от температуры синтеза и количества вводимых добавок приведена на рис. 1, 2. При введении в состав опытных масс $ZrSiO_4$ в количестве 7 % (рис. 1) механическая прочность при изгибе возрастает с повышением температуры синтеза до 1200 °С. В случае добавки TiO_2 (рис. 2) механическая прочность выше на 7 МПа по сравнению с образцами, содержащими циркон, и она достигается при температуре 1100 °С. Введение комплексной добавки, содержащей 7 % $ZrSiO_4$ и 8 % TiO_2 , при обжиге 1200 °С позволяет повысить прочность при изгибе до 15,5 МПа.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическая фаза опытных образцов представлена α -кварцем, цирконом, муллитом. При увеличении количества T -модификации циркона на рентгенограммах наблюдается снижение интенсивности дифракционных максимумов α -кварца и повышение интенсивности пиков, принадлежащих муллиту.

Химическая стойкость опытных образцов

Добавка	Содержание добавки, мас. %	Температура синтеза, °С	К, %	Щ, %
Без добавки	—	1200	96,1	88,3
$ZrSiO_4$	3	1200	98,9	95,9
$ZrSiO_4$	7	1200	99,2	96,07
$ZrSiO_4$	10	1200	99,2	95,56
$ZrSiO_4$	15	1200	99,8	95,36
TiO_2	3	1200	99,9	98,16
TiO_2	7	1200	99,9	97,75
TiO_2	10	1200	99,9	97,8
TiO_2	15	1200	99,9	97,88
TiO_2	5	1200	99,7	97,8
$ZrSiO_4$	10			
TiO_2	7	1200	99,4	97,87
$ZrSiO_4$	8			
TiO_2	10	1200	99,5	96,71
$ZrSiO_4$	5			

К — кислотостойкость; Щ — щелочестойкость.

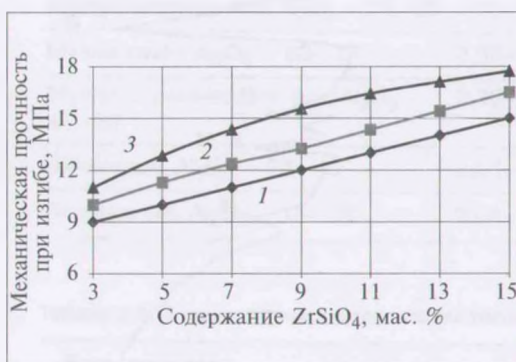


Рис. 1. Зависимость механической прочности при изгибе опытных образцов от содержания циркона. 1 — 1000 °С; 2 — 1100 °С; 3 — 1200 °С

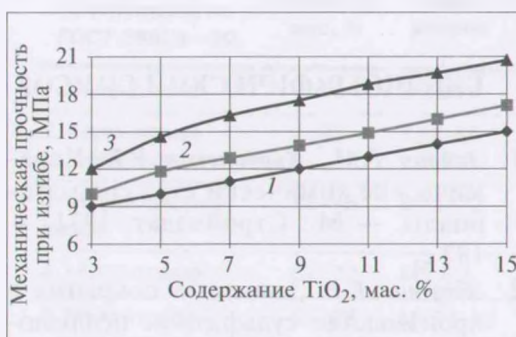
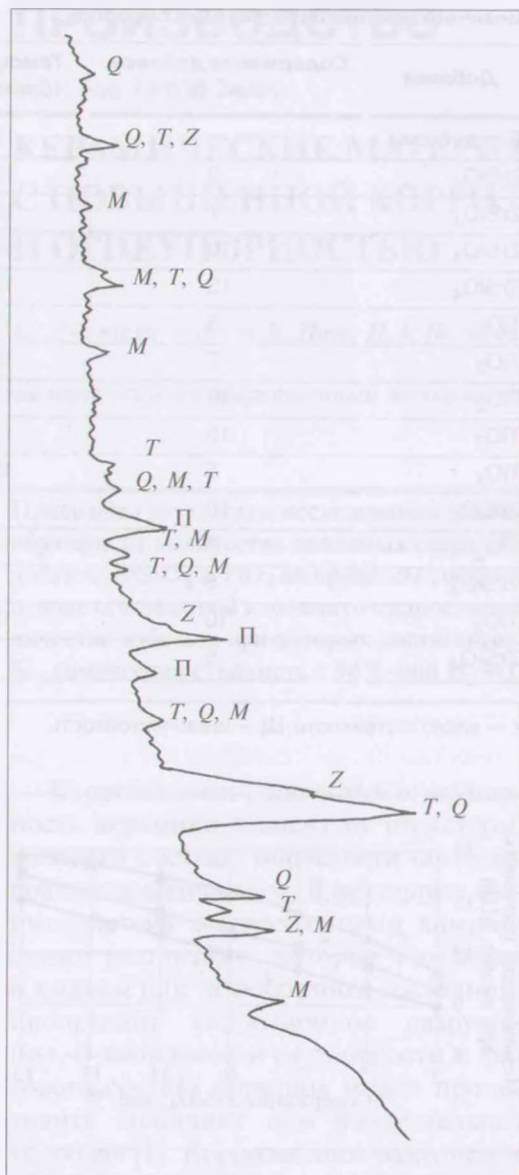


Рис. 2. Зависимость механической прочности при изгибе опытных образцов от содержания диоксида титана. 1 — 1000 °С; 2 — 1100 °С; 3 — 1200 °С

На рентгенограммах опытных образцов, содержащих TiO_2 , наряду с α -кварцем и муллитом обнаружены дифракционные максимумы модификационной формы TiO_2 — рутила, присутствует псевроксит. Наличие данной кристаллической фазы позволяет повысить механическую прочность образцов.

Рис. 3.
Рентгенограмма опытных образцов, содержащих композицию $ZrSiO_4$ и TiO_2 .
M — муллит; Q — α -кварц; Z — циркон; P — перовскит; R — рутил



Интересно отметить, что комплексная добавка $ZrSiO_4$ и TiO_2 в результате термообработки приводит к формированию твердого раствора муллита. На рентгенограммах опытных образцов фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие циркону и разным модификациям диоксида титана (рис. 3). Механическая прочность при изгибе возрастает до 15,7 МПа.

Химическая стойкость зависит от фазового состава. Перечисленные фазы повышают кислотостойкость и щелочестойкость. Эти показатели зависят от температуры синтеза, количества и вида вводимых добавок.

Если исходный состав без добавок имеет кислотостойкость 96,1 % и щелочестойкость 88,5 % (1200 °С), то при введении 15 % $ZrSiO_4$ кислотостойкость будет 99,9 %, а щелочестойкость — 95,3 % соответственно. В таблице приведены значения химической стойкости опытных образцов различных составов к 94 %-ной H_2SO_4 и 30 %-ному раствору NaOH.

Как следует из таблицы, более высокая щелочестойкость наблюдается у образцов, содержащих TiO_2 , а также комплексную добавку $ZrSiO_4$ и TiO_2 . Используя такие добавки, можно получить керамический материал, обладающий высокими физико-химическими свойствами и способный эксплуатироваться в условиях агрессивных сред и высоких температур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Зайонц Р.М., Кордонская Р.К.* Керамические химически стойкие материалы. — М.: Стройиздат, 1971. — 187 с.
2. *Лопутин Б.В.* Защитные покрытия в производстве сульфитной целлюлозы. — М.: ГОСТстройиздат, 1989. — 145 с.
3. Химическая технология керамики и огнеупоров / *П.П. Будников, В.А. Балкевич, А.С. Бережной.* — М.: Стройиздат, 1972. — 551 с.
4. *Павлов В.Ф., Мещерякова И.В.* Фарфоровые кислотоупоры из низкотемпературных масс // *Стекло и керамика.* 1981. № 8. С. 19—20.