

Д. т. н. И. Д. Кашеев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉), к. т. н. И. А. Павлова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:553.492.1].001.5

СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОКСИТИЗИРОВАННЫХ ГЛИН СЕВЕРО-ОНЕЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.

Часть 1. Влияние зернового состава шихты

Исследовано влияние зернового состава алюмосиликатного материала на его спекаемость. Показано, что снижение среднего размера частиц позволяет при тех же химическом и вещественном составах шихты получать более прочные керамические материалы.

Ключевые слова: высокоглиноземистая керамика, зерновой состав, тонкий помол, муллитообразование.

Техническая высокоглиноземистая керамика в настоящее время играет важную роль в целом ряде отраслей промышленности, и вопросы интенсификации / удешевления процесса ее производства играют решающую роль в повышении эффективности производства. Одним из самых затратных переделов производства керамики является ее обжиг, и повышение интенсивности спекания / снижение температуры обжига позволяет уменьшать эти затраты.

Анализ использования алюмосиликатной керамики свидетельствует о том, что основные причины ее невысокой прочности — присутствие стеклофазы и недостаточно плотная упаковка частиц материала в структуре [1–4]. Поэтому основными направлениями получения высокопрочной керамики должны быть:

- повышение плотности упаковки частиц при формовании и снижение пористости материала после обжига;
- увеличение в материале количества кристаллических фаз за счет снижения содержания стеклообразующих компонентов.

Для определения путей повышения прочности высокоплотных алюмосиликатных керамических материалов рассматривали возможность улучшения функциональных свойств керамических материалов системы $(RO, R_2O, RO_2, R_2O_3)–Al_2O_3–SiO_2$ за счет активации процессов синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе природного сырья изменением зернового состава шихт (увеличением доли частиц

размерами менее 10 мкм) и введением добавок минерализаторов, снижающих температуру спекания и повышающих вязкость образующегося в системе расплава.

Таким образом, основными физико-химическими принципами использования высокоглиноземистого глинистого сырья в технологии керамических материалов является создание благоприятных условий для формирования механических свойств материала за счет направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования, обеспечивающих формирование необходимой кристаллической фазы (в данном случае муллита и кристобалита) с максимально возможным выходом. На практике это можно реализовать двумя приемами: 1 — повышением удельной поверхности частиц исходной шихты, 2 — повышением прочности обожженного сформованного материала за счет активации синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики. Задача настоящего исследования — изучение спекаемости и разработка рекомендаций по улучшению качества получаемого продукта.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследованных материалов определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Зерновой состав тонкомолотых порошков определяли седиментационным анализом на лазерном дифракционном анализаторе частиц SLAD-2201 (Shimadzu Corp.) согласно ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по диф-



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

ракции лазерного излучения». Спекаемость шихт определяли по ГОСТ 21216–2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний», кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение — по ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», усадку при обжиге — по ГОСТ 5402.1–2000 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45 %. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве», твердость образцов — по ГОСТ Р 52587–2006 «Инструмент абразивный. Обозначения и методы измерения твердости». Петрографические исследования огнеупорных изделий проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Полам Р-311.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалом исследования служила алюмосиликатная масса, полученная смешением предварительно тонкоизмельченной кальцинированной бокситизированной глины Иксинского месторождения и обожженной огнеупорной глины по ТУ 1512-033-59284560–2007. Гранулометрический состав массы показан на рис. 1, химический состав колеблется в пределах, мас. %: Al_2O_3 57–62, SiO_2 18–25, Fe_2O_3 15–19, RO 3,0–4,0, R_2O 2,0–3,5. Из рис. 1 следует, что основная смесь имеет непрерывный зерновой состав с четырьмя неявными максимумами, соответствующими диаметрам частиц 0,4, 1,5, 20 и 70 мкм. Содержание частиц диаметром 70 мкм составляет порядка 40 мас. %, а наиболее мелких (<0,5 мкм) — примерно 7,0 мас. %. Максимальный размер частиц 210 мкм.

Результаты исследований спекаемости исходного керамического материала представлены в табл. 1. Исходная сырьевая смесь спекается плохо. При обжиге образцов в интервале от 800 до 1250 °С их открытая пористость остается практически неизменной и составляет 40,6–46,0 %. Прочность образцов также остается незначительной до температуры обжига 1250 °С. Небольшая усадка (0,5 %) подтверждает отсутствие спекаемости в этом интервале температур. Влияние температуры на спекание начинает проявляться при 1350 °С и выше, при этом пористость образцов снижается до 26,3–27,7 %, а предел прочности при сжатии возрастает до 964–1176 кг/см².

Анализ диаграмм состояния систем Al_2O_3 – Fe_2O_3 – FeO , Al_2O_3 – SiO_2 – Fe_2O_3 и других, содержащих значительное количество оксидов железа [6], показывает сложность фазового состава равновесных систем и сильную зависимость минерального состава продуктов синтеза от парциального давления кислорода в системе в процессе обжига. До температуры синтеза 1350 °С основными продуктами являются твердые растворы и только с появлением жидкой фазы процессы спекания заметно интенсифицируются.

Таким образом, исходный керамический материал с размерами частиц менее 200 мкм начинает спекаться выше 1250 °С. Несмотря на относительно высокое содержание частиц размерами менее 10 мкм (48 %), материал трудноспекающийся и, по всей видимости, спекается под действием жидкой фазы, образующейся при нагревании примесей в шихте. Присутствие в шихте средних фракций (10–40 мкм) в количестве 18–20 мас. % (см. рис. 1) снижает влияние

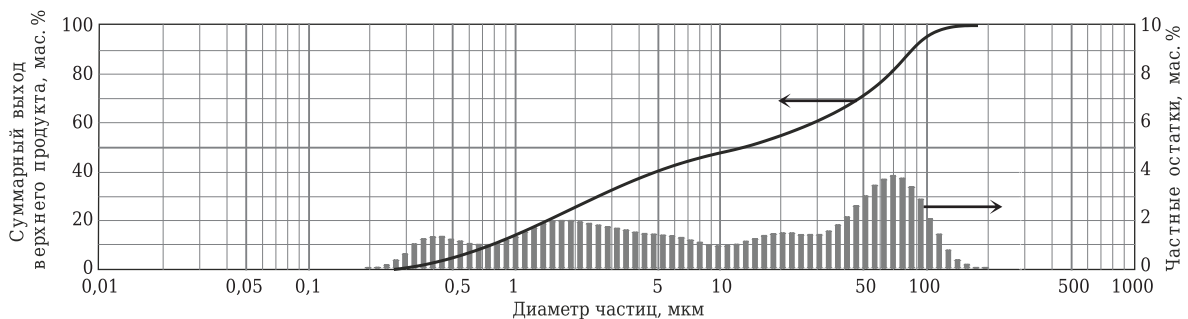


Рис. 1. Гранулометрический состав исходной алюмосиликатной массы

Таблица 1. Спекаемость исходного керамического материала

Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Потери массы, %	Дополнительная усадка, %	Предел прочности при сжатии, кг/см ²
800	43,8	1,81	1,85	0,2	Разрушение при незначительных нагрузках
1000	46,0	1,82	2,94	0,1	
1200	44,6	1,88	3,13	0,5	
1250	40,6	2,02	2,99	3,3	
1300	34,7	2,19	2,81	6,0	
1350	27,7	2,53	2,81	9,1	
1400	26,3	2,50	2,88	9,2	1176

тонких фракций на спекание. Как известно [3], внешним признаком спекания служат уменьшение внешних размеров спекаемого образца, его пористости и увеличение плотности и прочности. Однако на эти процессы влияет целый ряд факторов: скорость объемной и поверхностной диффузии, наличие или отсутствие жидкой фазы, растворение и кристаллизация, химическое взаимодействие, вязкость жидкой фазы, поверхностное натяжение и смачиваемость твердой фазы жидкой, пористость твердой фазы и др. В гетерогенной системе (в твердом состоянии) реакции взаимодействия происходят только на границе фаз. Этим и объясняется ускорение хода химической реакции при увеличении тонины помола.

Структура обожженных образцов относительно плотная, поры округлые, мелкие, сообщающиеся. Общая пористость образцов уменьшается с повышением температуры обжига и после термообработки при 1400 °С составляет 10–15 %. Фазовый состав (табл. 2) представлен корундом, муллитом, стеклофазой и фазой с высоким коэффициентом отражения на основе железа. Травление в парах плавиковой кислоты показывает, что муллит кристаллизуется в виде мелких (5–10 мкм) игольчатых изолированных кристаллов как в зернах корунда, так и в стеклофазе. Общее содержание муллита повышается с ростом температуры обжига и после термообработки при 1400 °С составляет 40–45 мас. %. Корунд кристаллизуется в виде отдельных зерен неправильной формы размерами до 100 мкм. Стеклофаза плотная, окрашенная в темные цвета.

Для изучения влияния зернового состава шихты на ее спекаемость исходную керамическую шихту домололи в лабораторных условиях. Гранулометрический состав смеси показан на

рис. 2, из которого видно, что максимальный размер частиц после помола не превышает 10 мкм. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам близка к монодисперсному состоянию с медианным размером частиц, равным 0,6 мкм. В домолотой шихте по сравнению с исходной содержание фракции мельче 0,5 мкм возросло от 7,1 до 18,1 % (см. рис. 1 и 2), т. е. более чем в 2 раза. Результаты исследования спекаемости образцов из домолотой смеси приведены в табл. 3, из которой следует, что заметное уплотнение материала начинается выше 1200 °С, соответственно пористость образцов снижается от 42,4 до 11,7 % при 1400 °С. Заметно возрастает предел прочности при сжатии — от 282 до 2677 кг/см². Уплотнение материала сопровождается усадкой, которая при 1400 °С достигает 15,2 %.

Исходный керамический материал и домолотая смесь начинают спекаться при 1200–1250 °С (см. табл. 1 и 2), когда становятся заметными изменения пористости и прочности образцов, обусловленные, по всей видимости, сменой механизма спекания. Чисто диффузионный механизм, характерный для кристаллических систем, меняется на жидкофазно-диффузионный, характеризующийся появлением в образце жидкой фазы (расплава), что зависит не от дисперсности материала, а является функцией химического состава.

Структура образца плотная, поры овальные, вытянутые, округлые крупные и средние, сообщающиеся. Общая пористость образца до 20–25 %. Фазовый состав представлен корундом, муллитом, стеклофазой и фазой с высоким коэффициентом отражения на основе железа. Травление в парах плавиковой кислоты показывает, что муллит кристаллизуется в виде мелких (5–10 мкм) игольчатых изолированных кристал-

Таблица 2. Изменение фазового состава материала при обжиге

Фаза	Содержание фазы, мас. %, после обжига при температуре, °С						
	800	1000	1200	1250	1300	1350	1400
Корунд	52	51	57	58	51	50	50
Муллит	16	16	18	22	26	39	42
Кварц	–	–	–	–	–	2	4,5
Гематит	1	1,6	2	0,5	0,5	0,5	0,5
Стеклофаза	30	30	22	18	12	8	5

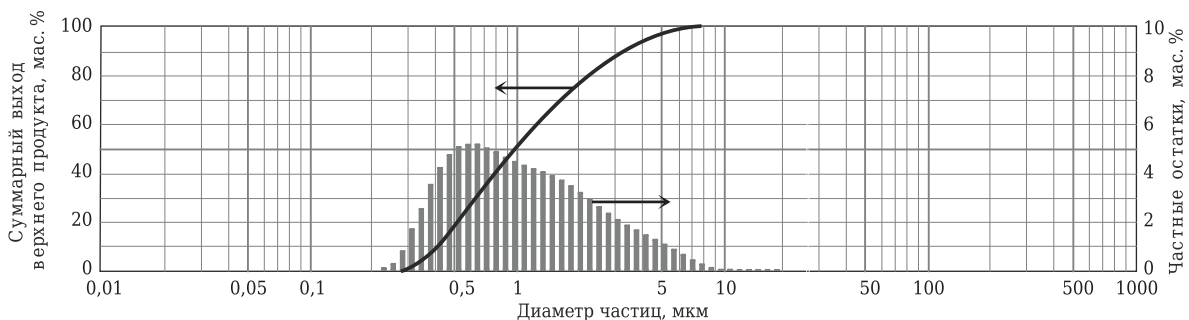


Рис. 2. Гранулометрический состав домолотой смеси

Таблица 3. Свойства образцов основной смеси после дополнительного измельчения

Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Потери массы, %	Дополнительная усадка, %	Предел прочности при сжатии, кг/см ²
800	44,8	1,82	4,13	1,0	Разрушение при незначительных нагрузках
1000	45,0	1,82	4,62	1,7	
1200	42,4	1,97	4,82	3,2	
1250	34,5	2,25	4,93	7,1	
1300	23,4	2,55	4,51	11,3	
1350	13,7	2,86	4,69	14,3	
1400	11,7	2,94	4,81	15,2	

лов как в зернах корунда, так и в стеклофазе. Общее содержание муллита от 10–15 мас. % при 1300 °С до 40–45 мас. % при 1400 °С. Корунд кристаллизуется в виде отдельных обломочных заovalенных зерен размерами до 40 мкм. Стеклофаза плотная, окрашенная в темные цвета.

Для исследования возможности оптимизации технологического процесса исследовали спекаемость композиций из исходной керамической массы и полученной в лаборатории тонкомолотой смеси. Результаты исследования представлены в табл. 4, из которой следует, что введение в исходную керамическую массу более тонкомолотой шихты того же вещественного состава начиная с 20 мас. % положительно влияет на керамические свойства материала после обжига. Кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии повышаются с увеличением количества тонких фракций в шихте, хотя и не достигают при их добавке 30 мас. % показателей чистой тонкомолотой шихты.

Таким образом, приготовление на отдельной линии и введение в основную шихту для получения керамических изделий тонкомолотой составляющей (с размером частиц <10 мкм) в количестве 20–30 мас. % позволяет повысить уровень прочности выпускаемых материалов без кардинальной перестройки существующей технологической линии (для температуры обжига 1400 °С) примерно в 1,5 раза (от 490 до 750 кг/см²).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исходная керамическая масса является высокодисперсной, с размером частиц, достигающим около 170 мкм, содержание которых составляет примерно 60 мас. %. Частиц с размерами менее 0,5 мкм в общей массе шихты не более 7,0 мас. %. На кривой распределения зернового состава выделяются четыре группы частиц с медианным размером 0,2, 0,5, 20 и 70 мкм, содержание которых примерно одинаково.

2. Домол исходной керамической массы в вибрационной мельнице в течение 18 ч позволяет получить другой зерновой состав: содержание фракции мельче 0,5 мкм увеличивается от 7,0 до 18,1 мас. %; кривая распределения зерен имеет один максимум с медианным диаметром частиц 0,6 мкм, содержание которых составляет 28,5

Таблица 4. Физико-керамические свойства исследованных образцов

Шихта	Свойства образцов*, обожженных при температуре, °С															
	1200			1250			1300			1350			1400			
	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , кг/см ²	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , кг/см ²	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , кг/см ²	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , кг/см ²	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , кг/см ²	HRB
Исходная	45	1,88	110	41	2,02	200	35	2,19	390	10	2,53	450	18	2,25	500	21
Домолотая	42	1,97	280	35	2,25	1100	23	2,55	1337	54	2,86	1857	88	2,94	2677	89
Смесь:																
90/10	48	1,76	85	46	1,84	180	41	2,02	400	-	2,08	500	-	2,08	500	-
80/20	47	1,78	140	45	1,87	200	41	2,01	400	-	2,09	500	-	2,23	690	-
70/30	47	1,79	150	43	1,92	280	38	2,09	530	25	2,15	510	33	2,26	750	49

* П_{отк} — открытая пористость; ρ_{каж} — кажущаяся плотность; σ_{сж} — предел прочности при сжатии; HRB — твердость по Бринеллю.

мас. %, т. е. шихта становится мономодальной. Следует отметить, что мономодальные шихты всегда спекаются значительно лучше и при более низких температурах.

3. Влияние температуры на формирование структуры и физико-керамических свойств исследованных шихт проявляется неоднозначно. В интервале низких температур обжига (до 1200–1250 °С) преобладает диффузионный механизм спекания, для которого характерно медленное постепенное повышение прочности с ростом температуры. При этом дополнитель-

ное измельчение улучшает свойства образцов примерно в 2 раза, но характера поведения материала в обжиге не меняет. Выше 1250 °С спекание переходит в режим жидкофазно-диффузионного формирования структуры. При этом заметно снижается пористость, возрастают усадка, предел прочности при сжатии и твердость образцов. Физико-керамические свойства улучшаются в 2 раза и более (твердость в 4 раза). Появление жидкой фазы обусловлено наличием примесей в исходных сырьевых природных материалах.

Библиографический список

1. **Вакалова, Т. В.** Активация процесса синтеза мультита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья / Т. В. Вакалова, А. А. Решетова, В. М. Погребенков, В. И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 7/8. — С. 74–80.

2. **Вакалова, Т. В.** Сырьевой фактор в современном развитии наукоемких технологий силикатных и оксидных материалов широкого спектра и назначения : сб. Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. — Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) ; Институт природных ресурсов (ИПР) ; Институт физики высоких технологий (ИФВТ) ; Физико-технический институт (ФТИ) ; Сибур-Холдинг, 2016. — С. 30–32.

3. **Галахов, А. В.** Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 22–32.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 1. Particle packing inhomogeneity / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 199–208.

4. **Галахов, А. В.** Структура порошкового компакта. Часть 2. Методы повышения однородности упаковки частиц / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 6. — С. 34–46.

Galakhov, A. V. Powder compact structure. Part 2. Methods for increasing particle packing uniformity / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 209–219.

5. **Кащеев, И. Д.** Зависимость свойств кислотоупорных изделий от способа формования / И. Д. Кащеев, И. А. Павлова // Стекло и керамика. — 2006. — № 3. — С. 17–19.

Kashcheev, I. D. Dependence of properties of acidresistant products on the molding method / I. D. Kashcheev, I. A. Pavlova // Glass and Ceramics. — 2006. — Vol. 63, № 3/4. — P. 86–88.

6. **Чухров, Ф. В.** Минералы : справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования ; под ред. Ф. В. Чухрова, И. А. Островского и В. В. Лапина. — М. : Наука, 1974. — 515 с. ■

Получено 02.03.18

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. А. Павлова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК АWT 2018 – международная выставка по термообработке

16–18 октября 2018 г. Германия, г. Кёльн

НК 2018

Härtereikongress

HeatTreatmentCongress

Тематика:

- термическая обработка
- технологические цепочки
- применение закалки
- неразрушающий контроль компонентов
- термообработка и технологии легких металлов
- последние инновации в области материалов и термообработки
- инжиниринг, производство и технологические процессы

www.expomap.ru