К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.774.017:532.135

ВЛИЯНИЕ ПИРОФИЛЛИТА НА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И УСАДОЧНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ДЛЯ КИСЛОТОУПОРОВ

Показано существенное влияние количества пирофиллита на структурно-реологические свойства керамических масс для производства кислотоупоров. Установлено, что усадка исследуемых керамических композиций уменьшается с возрастанием содержания в них пирофиллита и увеличивается при его помоле.

Ключевые слова: *пирофиллит, реологические параметры, дисперсные структуры, керамические массы, кислотоупоры, глинистые материалы, упруго-пластично-вязкие свойства.*

Реологические параметры определяются молекулярными силами сцепления между элементами структуры, взаимодействия элементов между собой и с молекулами дисперсионной среды, особенно от их теплового движения. Изменяя эти факторы путем подбора композиций с различным содержанием отощителя и глинистого материала, можно регулировать реологические свойства дисперсных структур и тем самым уменьшить процессы разрушения, протекающие при формовании и сушке керамических изделий [1–8].

Массы для формования опытных образцов готовили из глинистых материалов и пирофиллита, измельченного до следующего зернового состава, %: фракции крупнее 1 мм 12–15, 1–0,5 мм 20–25, 0,5–0,2 мм 30–40, мельче 0,2 мм 30–32. Упруго-пластично-вязкие показатели керамических масс, как и в предыдущих работах [1–8], определяли на сдвиговом приборе, пластическую прочность — на горизонтальном коническом пластомере при постоянных скорости ($0{,}052 \cdot 10^{-3}$ м/с) и глубине внедрения конуса. Оптимальную формовочную влажность керамической шихты различного состава устанавливали графически по кривым зависимости пластической прочности P от влажности W. Прочность керамических масс оценивали на разрывной машине при постоянной скорости деформации, составляющей $0{,}0415 \cdot 10^{-3}$ м/с. Тщательную обработку керамических составов производили на эффективном смесителе «ВНИИстром-100».

Влияние количества пирофиллита в керамической смеси на структурно-реологические параметры исследовали на составах, приведенных в табл. 1. Результаты исследований упруго-пластично-вязких свойств исследуемых составов при влажности, соответствующей формовочной, приведены в табл. 2 (при $W_{\text{отн}} = 24$ %). Сырьевые материалы: ГЦИ, чапаевский каолин и пирофиллит — достаточно хорошо изучены [9–11].

Преобладающее развитие быстрых эластичных деформаций у масс составов *4* и *8* свидетельствует о плохой формуемости и склонности к хрупкому разрушению структуры. Увеличение в составах глинистого компонента способствует развитию пластических деформаций и выявляет склонность к пластическому разрушению и свилеобразованию при формовании изделий (см. табл. 2, составы *1* и *5*). Отличительной особенностью структуры массы составов *4* и *8* является ее низкая способность к растяжению, причем более низкая у массы состава *8*. Так, предел прочности при растяжении δ образцов состава *4* при формовочной влажности составляет $17{,}78 \cdot 10^{-3}$ Па,

Таблица 1. **Составы керамических масс**

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе							
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ)	70	60	50	40	–	–	–	–
Чапаевский каолин	–	–	–	–	70	60	50	40
Пирофиллит	30	40	50	60	30	40	50	60

Таблица 2. **Физико-механические свойства керамических масс**

Номер состава	P, 10^{-3} Па	$K_в$, %	B, 10^{-3}	δ, 10^{-3} Па	$E_{отн}$, %	Деформация, %		
						E_1	E_2	E_3
1	88	3,4	6,0	42,7	11,8	20,8	11,2	63,1
2	67	3,2	6,12	32,8	9,7	27,1	16,4	57,3
3	45	3,0	6,60	24,4	8,4	33,4	18,2	49,2
4	41	2,8	8,48	17,78	6,0	38,2	20,8	44,1
5	74	5,0	5,88	40,8	10,8	21,3	12,2	64,0
6	58	3,8	6,34	32,0	8,8	28,3	17,3	58,1
7	40	3,6	6,78	22,0	8,0	33,7	18,5	49,8
8	35	2,8	8,58	16,8	5,7	36,8	21,4	45,2

а у образцов состава *8* $16{,}8 \cdot 10^{-3}$ Па (табл. 2). Иначе говоря, δ образцов на основе ГЦИ выше, чем у образцов на основе чапаевского каолина, за счет более высокой пластичности ГЦИ (число пластичности ГЦИ 20–25, чапаевского каолина 15–18). Соответственно, и относительная деформация при растяжении $E_{отн}$ образцов на основе ГЦИ (см. табл. 2, составы *1–4*) выше, чем у образцов на основе чапаевского каолина (см. табл. 2, составы *5–8*). С увеличением количества пирофиллита $E_{отн}$ уменьшается (см. табл. 2), что свидетельствует о снижении связующей способности и низкой способности образцов составов *4* и *8* противостоять напряжениям, возникающим в процессах формования и сушки.

Анализ табл. 2 показывает, что содержание в шихте 50 % глинистых материалов способствует развитию в смеси пластической деформации до 49,2 и 49,8 % соответственно у образцов составов *3* и *7*, что придает шихте удовлетворительную формуемость. При дальнейшем увеличении содержания пластичного компонента в составах пластические деформации приближаются по величине к пластическим деформациям глинистых материалов, а следовательно, предопределяют свилеобразование в массе при формовании.

Глинистая часть хвостов гравитации (ГЦИ) в отличие от чапаевского каолина характеризуется сравнительно высокой однородностью свойств, так как получается после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37–45 %, в результате чего усредняется. Чапаевский каолин, как и всякая традиционная природная глина, характеризуется неоднородностью. Так, коэффициент вариации $K_в$ показателей пластической прочности, характеризующей однородность свойств массы, у состава *1* составляет 3,4 %, у состава *5* 5,0 % (см. табл. 2). При увеличении содержания в шихте пирофиллита $K_в$ снижается у образцов на основе чапаевского каолина с 5,0 до 2,8 %, а на основе ГЦИ незначительно — с 3,4 до 2,8 %, что свидетельствует об увеличении однородности шихты. Экспериментальные исследования, проведенные в ВНИИстроме им. П. П. Будникова, определили, что для получения качественных изделий $K_в$ показателей свойств формовочных глинистых масс должен быть ниже 5 %.

При увеличении влажности массы закономерно снижаются наибольшая пластическая вязкость, условный модуль деформации, условный статический предел текучести и величина критерия B данного состава. Критерий B предложен [12] для оценки качества керамических масс и выбора оптимального варианта сырьевых смесей:

$$B = \lambda\eta\theta/P_{k1},$$

где λ — медленная эластичность; η — вязкость; θ — период истинной релаксации; P_{k_1} — предел текучести.

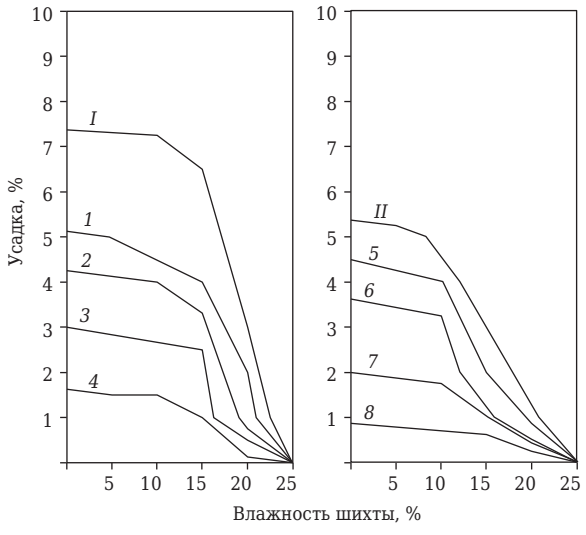
Установлено, что чем больше величина B, тем качественнее по технологическим свойствам состав смеси. Снижение пластической вязкости, условных модуля деформации и статического предела текучести, а также величины критерия B объясняется уменьшением сил межмолекулярного притяжения вследствие развития сольватных слоев и появления в системе значительного количества свободной воды. Уменьшение капиллярных сил объясняется ростом расстояний между частицами. При увеличении влажности до 28 % пластическая прочность составов *4* и *8* уменьшается в 2,0–2,5 раза. При этом значительно снижается предел прочности при растяжении, что приведет к нарушению процесса формования и к искажению конфигурации изделий. Последнее можно устранить путем вылеживания керамической шихты.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии пирофиллита на структурно-реологические свойства керамических масс для производства кислотоупоров. Так как пирофиллит как отощитель в

процессе сушки при пластическом формовании играет важную роль, т. е. способствует ускорению процесса сушки, были изучены усадочные свойства системы глинистый компонент – пирофиллит – вода. Методика изучения описана в публикациях [1–8].

Изменение усадки в зависимости от отношения П/ГК (ГК — глинистый компонент, П — пирофиллит) закономерно отражает изменение характерных влагосодержаний в шихте. Чем меньше адсорбированной влаги в них, тем ниже усадка. Это объясняется тем, что в системе с меньшим количеством адсорбированной влаги, т. е. с менее активной поверхностью и менее развитыми водными прослойками, происходят большее сближение частиц и быстрое образование контактов между частицами. На рисунке показана зависимость усадки смесей от отношения П/ГК при формовочной влажности 25 %. Видно, что от П/ГК = 0 до П/ГК = 1,5 усадка сильно уменьшается.

Кривые усадки керамических масс в отличие от кривых усадки глинистых компонентов имеют два участка. В рассматриваемых системах доминирующим по массе и объему является пирофиллит, практически не дающий усадку. В начале сушки происходит общая капиллярная контракция системы, которая продолжается недолго и заканчивается уже при $W = 20 \div 25$ %, так как грубодисперсные твердые частицы пирофиллита быстро образуют контакты. Но усадка глинистой составляющей системы продолжается, причем в большей степени это происходит в ГЦИ, так как она содержит до 10 % монтмориллонита в отличие от чапаевского каолина. Это приводит к уменьшению объема глинистого компонента в системе, т. е. к увеличению общей пористости, так как общая усадка системы изменяется медленнее, чем самостоятельная усадка глины. Таким образом, пологий участок на кривой усадки керамической массы является следствием продолжающейся самостоятельной усадки глины. Примерное совпадение влажности конца усадки глинистых компонентов и керамических масс исследуемых составов подтверждает сделанные выводы. На пологом участке кривой $\delta = f(W)$ действует механизм усадки за счет межмолекулярных сил притяжения частиц системы.



Кривые усадки глинистых компонентов и керамических масс: *I* — ГЦИ; *II* — чапаевский каолин: *1–8* — составы (см. табл. 1 и 2)

Особый интерес представляют составы *3* и *7*, намеченные к промышленному использованию, в которых оптимальное содержание глинистых компонентов 50 % по формующей способности и отощителя 50 %. Эти смеси вначале имеют меру усадки соответственно 0,37 и 0,34 (при влажности 26 %), а при влажности 24 и 22 % — соответственно 0,33 и 0,28. Такой характер процесса усадки оптимальных смесей достаточно стабилен. Изменение начальной влажности материала вызывает соответствующий сдвиг точки перегиба на кривой $\delta = f(W)$.

Исследование усадки керамических масс в зависимости от дисперсности пирофиллита показало, что его тонкий помол (исключение фракций > 1 мм и увеличение количества фракций < 0,2 мм до 45 %) повышает усадку составов *3* и *7* соответственно до 4 и 3 %. Таким образом, усадка керамических композиций уменьшается с возрастанием содержания в них пирофиллита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ***Абдрахимов, В. З.*** Влияние глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд на структурно-реологические свойства керамических масс / *В. З. Абдрахимов* // Комплексное использование минерального сырья. — 1992. — № 5. — С. 72–74.

2. ***Абдрахимов, В. З.*** Влияние композиции золы и глинистой части «хвостов» гравитации обычной и диспергированной на структурно-реологические свойства керамических масс / *В. З. Абдрахимов* // Комплексное использование минерального сырья. — 1992. — № 10. — С. 54–56.

3. ***Абдрахимова, Е. С.*** Исследование характера структурных связей в глинистых суспензиях / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Вестник ВКТУ. — 1999. — № 1. — С. 53–62.

4. ***Абдрахимов, В. З.*** Исследование структурно-реологических свойств керамических масс для производства кирпича / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, В. П. Долгий* // Изв. вузов. Строительство. — 2004. — № 12. — С. 35–37.

5. ***Абдрахимов, В. З.*** Исследование структурно-реологических свойств керамических масс для производства черепицы из техногенного сырья / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, А. В. Абдрахимов* // Изв. вузов. Строительство. — 2006. — № 8. — С. 28–32.

6. ***Абдрахимов, В. З.*** Исследование упруго-пластично-вязких показателей, влагопроводности и усадочных свойств глинистых материалов / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, И. В. Ковков* [и др.] // Изв. вузов. Строительство. — 2007. — № 2. — С. 74–81.

7. ***Абдрахимова, Е. С.*** Структурно-реологические свойства глинистых материалов различного химико-минерального состава / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. В. Абдрахимов* // Материаловедение. — 2004. — № 3. — С. 50–56.

8. ***Абдрахимов, В. З.*** Реология самарских легкоплавких глин / *В. З. Абдрахимов* // Строительный вестник Российской инженерной академии. — 2008. — Вып. 9. — С. 7–20.

9. ***Абдрахимова, Е. С.*** Физико-химические методы исследования минералогического состава и структуры пористости глинистой части «хвостов» гравитации» циркон-ильменитовых руд / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 25–29.

10. ***Абдрахимова, Е. С.*** Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов.* — СПб. : Недра, 2003. — 288 с.

11. ***Абдрахимова, Е. С.*** Физико-химические исследования пирофиллита Никольского месторождения / *Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 10–12.

12. ***Вялов, С. С.*** Реологические основы механики грунтов / *С. С. Вялов.* — М. : Высшая школа, 1978. — 447 с. ■

Получено 18.01.12
© Е. С. Абдрахимова, 2013 г.

Представительство Promat GmbH
Департамент «Высокотемпературная изоляция»
Россия, 115477, Москва, ул. Кантемировская, 58
телефон: + 7 495 411 6007, факс: + 7 495 231 7977
Интернет: www.promat.ru, E-mail: hpi@promat.ru

Promat
High Performance Insulation

УНИКАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПЛИТЫ STEELFLEX ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Достоинства применения в стальковшах:
- Обладает теплопроводностью в 5 раз меньшей любых известных теплоизоляционных материалов;
- Не выгорает и не даёт усадку на всём интервале применения;
- Постоянство теплофизических свойств на всём интервале работы стальковша, т.е. температура на обечайке ковша 1-й и последней плавки будут одинаковые;
- Бережно сохраняет электроэнергию и минимизирует затраты;
- Увеличивает объём стальковша;
- Значительно снижает температуру оболочки стальковша;
- Снижает температуру поступающего расплава;
- Увеличивает стойкость рабочего и арматурного слоя;
- Снижает скорость остывания стали;
- Уменьшение времени на ремонты;
- Является защитным барьером в случае прохода металла.

Выпускаемая продукция:
- Микропористая теплоизоляция;
- Керамоволокнистые и поликристаллические плиты, картон, маты, модули и бумага;
- Плиты из силиката кальция;
- Огнеупорный легковесный кирпич;
- Огнеупорный клей для склеивания любых поверхностей;
- Высокотемпературные крепёжные системы;
- Жаропрочные бетоны, ткани, ленты, шнуры;
- Фасонные изделия по чертежам заказчика;
- Отвердители и различного рода покрытия;
- Теплоизоляционные материалы для алюминиевой и стекольной промышленности;
- Подготовка проектов теплоизоляции агрегатов;
- Бесплатная доставка каталогов и образцов.

Приглашаем Вас оценить все достоинства эффективного применения продукции PROMAT:
Виртуальный калькулятор расчёта температуры на холодной стенке
http://www.microthermgroup.com/high/EXEN/site/calculator.aspx
Ищем партнеров для развития дистрибьюторской сети в регионах.