

УДК 549.61:666.774

## ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ПИРОФИЛЛИТА НА МУЛЛИТИЗАЦИЮ СТЕКЛОФАЗЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ КИСЛОУПОРАХ

С помощью электронного микроскопа и локального рентгеноспектрального анализа определены качественные и количественные составы муллитизированного стекла — основного структурного элемента керамики, обеспечивающего прочность готовых изделий при использовании в составах керамических масс пиррофиллита и алюмосодержащего нанотехногенного сырья.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, кислотоупоры, нанотехногенное сырье, пиррофиллит, муллитизация, локальный анализ.

Настоящие исследования являются продолжением работ [1–5] по использованию алюмосодержащих нанотехногенных отходов и отходов цветной металлургии в составах керамических масс для получения кислотоупоров. Цель работы — исследование влияния алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пиррофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорных керамических материалах методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозонда фирмы «САМЕВАХ»; изучение микроструктуры с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100Б для получения наиболее полных данных о структурообразовании керамических материалов различных составов.

### СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд. В качестве глинистого компонента для производства кислотоупоров использовали глинистую часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) [6–10]. ГЦИ получается после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37–45 % и, по существу, представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных туго-

плавких глин, 10 минералов и повышенное содержание  $Fe_2O_3$  (>5 %). Химический состав ГЦИ представлен в табл. 1.

Основным глинистым минералом ГЦИ является каолинит (43–48 %), который плохо окристаллизован [6–10]. В плохо окристаллизованных структурах каолинита и при повышенном содержании в глинистых компонентах  $Fe_2O_3$  наблюдается изоморфное замещение некоторой части ионов алюминия ионами  $Fe^{3+}$ . В физико-химическом понимании — это твердый раствор замещения.

Пиррофиллит  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  — минерал, по своим свойствам близкий к тальку, но по размерам блоки природного пиррофиллита превосходят заготовки, которые удается получить из талька [11–17]. Усредненный химический состав пиррофиллитовой руды Никольского месторождения представлен в табл. 1; в виде примесей пиррофиллит содержит  $MgO$ ,  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ . Малая усадка при обжиге дает возможность изготавливать из пиррофиллита огнеупорные детали или использовать его в качестве отощителя в керамических массах. Огнеупорность пиррофиллита 1700 °С.

Алюмосодержащий нанотехногенный отход нефтехимии. В качестве алюмосодержащего компонента использовали отход нефтехимии — отработанный катализатор ИМ-2201 Новокуйбышевского нефтехимического комбината [18–25].

Таблица 1. Химический состав компонентов

Компоненты	Содержание, мас. %								
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$R_2O$	$Cr_2O_3$	$\Delta m_{прк}$
ГЦИ	58,74	20,80	2,20	6,33	1,22	1,70	1,62	–	7,24
Пиррофиллит	52,95	34,88	0,96	0,04	0,10	0,22	0,09	–	7,88
ИМ-2201	8,40	74,50	–	0,75	0,50	–	0,47	14,50	–

✉  
Е. С. Абдрахимова  
E-mail: 3375892@mail.ru

Для получения керамического материала использовали ИМ-2201 техногенного происхождения размерами от 150 до 300 нм (см. табл. 1). В ИМ-2201 в большей мере присутствует высокотемпературная  $\alpha$ -модификация, которая является аналогом природного корунда.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Показано [1, 2, 4, 5], что по формовочным и сушильным свойствам оптимальными составами для производства кислотоупоров являются составы, приведенные в табл. 2; расчетный химический состав керамических масс указан в табл. 3. Увеличение в составе керамических масс количества отощителей (пирофиллита и ИМ-2201) более 40 % снижает пластичность керамических масс, что затрудняет пластическое формование.

Исследовали образцы составов 1–3, обожженные при 1300 °С и содержащие сравнительно большое количество муллитизированной стеклофазы, — соответственно 45–50, 50–55 и 55–60 % (рис. 1).

В образцах состава 1 при температуре обжига 1300 °С наряду с кристаллами удлиненно-призматической формы наблюдаются короткопризматические кристаллы муллита (рис. 1, а). Необычная форма кристаллов муллита характерна тем, что в образце состава 1 более высокое содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, чем в образцах составов 2 и 3. С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава. При этом Fe<sup>3+</sup> замещает Al<sup>3+</sup>, а Ti<sup>4+</sup> — Si<sup>4+</sup> [12, 26, 27]. Внедрение в твердый раствор оксидов железа и титана приводит к кристаллизации муллита в виде короткопризматических кристаллов вместо тончайших игл и удлиненно-призматических кристаллов (см. рис. 1, а). Решетка муллита построена из близких количеств групп [AlO<sub>4</sub>], [AlO<sub>6</sub>] и островных групп [SiO<sub>4</sub>]. Для получения таких групп при внедрении в твердый раствор оксидов железа необходимы ионы с размерами ионных радиусов не более 0,7·10<sup>-10</sup> м [12, 26, 27], поэтому в качестве иона замещения Fe<sup>2+</sup> не подходит, так как размер его радиуса 0,80·10<sup>-10</sup> м, а размер радиуса Fe<sup>3+</sup> соответствует вышеуказанному требованию — 0,67·10<sup>-10</sup> м.

Показатели преломления *N* стекол в образцах состава 1 колеблются в пределах от 0,61 до 1,65. Увеличение *N* до 1,65 свидетельствует о переходе большей части оксида железа и кристаллического магнетита в расплав; присутствие магнетита не обнаруживается и под микроскопом [9]. Матрица стекла захватывает в

Таблица 2. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
ГЦИ	100	60	60
Пирофиллит	–	40	–
ИМ-2201	–	–	40

Таблица 3. Расчетный химический состав керамических масс

Состав	Содержание, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Δ <i>m</i> <sub>прк</sub>
1	58,74	20,80	6,33	2,20	1,70	1,62	–	1,22	7,24
2	56,43	26,08	3,82	1,71	1,11	1,02	–	0,78	7,51
3	38,61	42,45	4,21	1,32	1,02	1,17	5,80	0,94	4,35

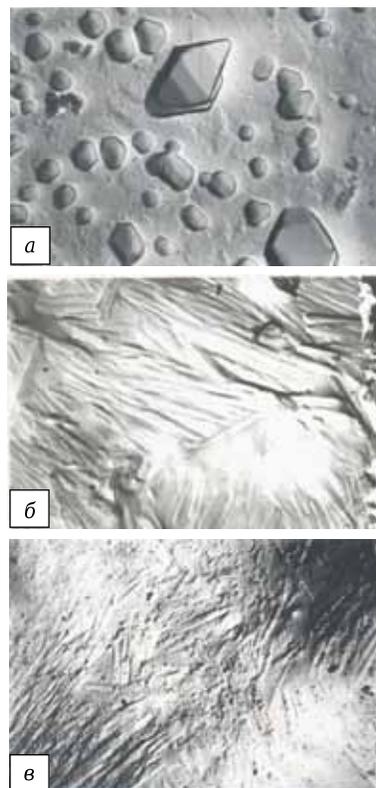


Рис. 1. Электронное фото муллитизированной стеклофазы в образцах составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в). ×15000

свою структуру также часть анортита и гематита, так как интенсивность их линий снижается [9, 27]. Коэффициент преломления SiO<sub>2</sub> 1,475, а у стеклофазы образцов состава 1 0,61–0,65, что свидетельствует об образовании в исследуемом материале щелочеземельного стекла [9, 27].

В образцах состава 2 не наблюдается значительного увеличения *N*, что свидетельствует о значительном уменьшении содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (уменьшается при введении в состав пирофиллита от 6,33 до 3,82 %, см. табл. 3). Введение в составы керамических масс пирофиллита способствует образованию в образцах значительного скопления хорошо развитых кристаллов муллита игольчатого облика. В образцах состава 3 с использованием ИМ-2201 наблюдаются обширные области стеклофазы, единичные оплавленные кристаллы кварца, кристаллы α-кристобалит и нитевидные кристаллы муллита.

Формирование прочности и пористой структуры керамики во многом определяется муллитизацией стекла, служащего основной частью каркаса готовых изделий. Ниже изложены результаты определения химического и мине-

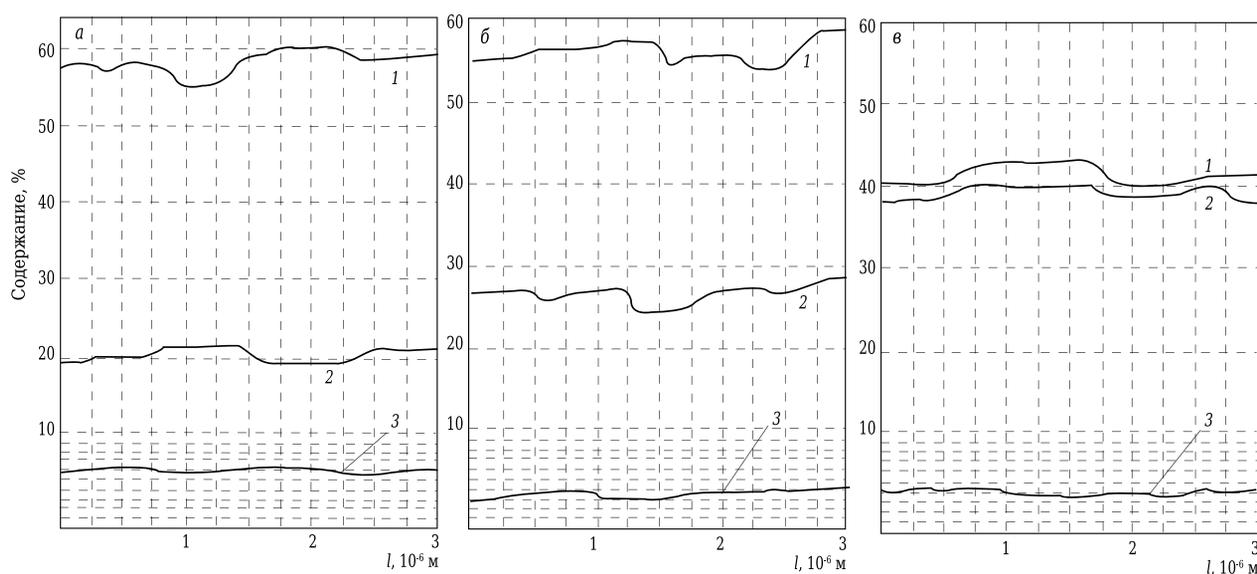
рального составов участков муллитизированной стеклофазы в образцах составов 1–3 методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозонда фирмы «САМЕВАХ». Непосредственно на приборе была получена информация об изменении элементного состава по длине исследуемого участка образца. Количественное содержание элементов определено, согласно известным методикам [26, 28, 29], по отношению интенсивностей излучения определяемого элемента и соответствующего эталона. После количественного определения элементов проведен пересчет на оксиды. Коэффициент пересчета  $K$  — величина, равная отношению атомной массы определенного элемента к массе оксида, для  $\text{SiO}_2$  составляет 0,467,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,529,  $\text{TiO}_2$  0,518,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,699,  $\text{CaO}$  0,715,  $\text{MgO}$  0,716,  $\text{K}_2\text{O}$  0,830,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,742 [26, 28, 29].

На основании результатов локального химического анализа рассчитан фазовый состав образцов составов 1–3. При этом предполагалось, что весь глинозем связан в муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71,8 % и  $\text{SiO}_2$  28,2 %. Количество кремнезема, входящего в состав муллита, в образцах составов 1–3 составило 8,17, 10,25 и 16,68 % соответственно; остаток кремнезема — соответственно 50,57, 46,18 и 21,93 %. Одна часть оставшегося кварца переходит в расплав, другая часть — в  $\alpha$ -кристобалит. Было установлено [30], что при обжиге малощелочных ( $R_2\text{O} < 2\%$ ) каолиновых, а также некоторых каолиновых глин с примесью монтмориллонита (к числу которых относится ГЦИ — состав 1) кристобалит образуется в основном за счет аморфного кремнезема, образовавшегося в результате муллитизации. Кварц, содержащийся в глинах, также частично превращается в кристобалит, но при сравнитель-

но более высоких температурах (1250–1300 °С) и в небольших количествах.

Введение в составы керамических масс пиррофиллита не способствует образованию кристобалита. Так, было показано [30], что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  задерживает растекловывание кварцевого стекла в кристобалит. Как видно из рис. 1, б, стеклофаза пронизана игольчатыми кристаллами муллита, количество которого может достигать 15–25 %. Размеры кристаллов муллита колеблются в широких пределах. Минимальный размер 1–2, максимальный 35 мкм. Наиболее часто встречаются иголки муллита длиной 15–20 мкм. Количественное распределение оксидов по длине выбранного участка, состоящего в основном из муллитизированного стекла, показано на рис. 2.

Межплоскостные расстояния короткопризматического (состав 1) и игольчатого муллита (состав 2) весьма близки между собой, поэтому кристаллическую форму зародышей муллита рентгенофазовым анализом определить невозможно. Введение в состав керамических масс алюмосодержащего нанотехногенного сырья — ИМ-2201 способствует получению нитевидных кристаллов муллита. Нитевидные кристаллы муллита по прочности, химической стойкости и другим показателям значительно превосходят короткопризматический (состав 1) и игольчатый муллит (состав 2). В табл. 4 приведены физико-механические показатели кислотоупорных плиток составов 1–3, обожженных при 1300 °С. Как видно из табл. 4, при температуре обжига 1300 °С образцы состава 3 имеют наиболее высокие физико-механические и химические показатели. Таким образом, лучшие показатели имеют кислотоупорные плитки, содержащие



**Рис. 2.** Рентгеноспектрограммы количественного распределения элементов, пересчитанных на оксиды по длине выбранного участка  $l$ , состоящего в основном из муллитизированного стекла кислотоупора: а–в — образцы составов 1–3; 1 —  $\text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Таблица 4. Физико-механические показатели кислотоупорных плиток

Показатели	Плитки составов			Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные марки КШ по ГОСТ 961
	1	2	3	
Водопоглощение, %	2,5	3,0	2,2	Менее 5,0
Кислотостойкость, %	98,1	98,4	99,2	Не менее 98,0
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	88	102	148	» » 50
при статическом изгибе	34	38	54	» » 25
Морозостойкость, циклы	103	128	178	» » 20
Термостойкость, теплосмены	6	12	15	» » 5

нанотехногенное алюмосодержащее сырье — отработанный катализатор ИМ-2201, который способствует образованию нитевидных кристаллов муллита. Максимальная прочность нитевидных кристаллов обычно составляет 20–30 % от теоретической, модуль упругости достигает теоретических значений только для монокристаллов, из которых сложены нитевидные кристаллы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с применением электронного микроскопа ЭМВ-100Б и локального рентгено-спектрального анализа определены качественные и количественные составы муллитизированного стекла — основного структурного элемента керамики, обеспечивающего прочность готовых изделий. Исследования показали, что в образцах

состава, содержащего только глинистый компонент, при температуре обжига 1300 °С наряду с кристаллами удлиненно-призматической формы наблюдаются короткопризматические кристаллы муллита.

Введение в состав керамических масс пирофиллита способствует образованию в образцах значительного скопления хорошо развитых кристаллов муллита игольчатого строения. В образцах состава с ИМ-2201 наблюдаются обширные области стеклофазы, единичные оплавленные кристаллы кварца, кристаллы α-кристобалита и нитевидные кристаллы муллита. Лучшие показатели имеют кислотоупорные плитки, содержащие нанотехногенное алюмосодержащее сырье — отработанный катализатор ИМ-2201, который способствует образованию нитевидных кристаллов муллита.

### Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.

**Abdrakhimov, V. Z.** Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.

2. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.

**Abdrakhimov, V. Z.** Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 5–10.

3. **Кайракбаев, А. К.** Исследование влияния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.

**Kairakbaev, A. K.** Study of the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on acid and thermal shock resistance of acid-resistant refractories using a regression analysis method / A. K. Kairakbaev, V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 276–280.

4. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлур-

гии с применением регрессионного анализа / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 54–61.

**Abdrakhimova, E. S.** Study of acid-resistant material properties based on nonferrous metallurgy waste using regression analysis / E. S. Abdrakhimova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516.

5. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние температурно-газовой среды обжига на формирование пористой структуры кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 56–61.

**Abdrakhimov, E. S.** Effect of firing temperature and gas atmosphere on acid-resistant material pore structure formation / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 59–64.

6. **Абдрахимова, Е. С.** Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд — сырье для производства керамических материалов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, Д. В. Абдрахимов, А. В. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 5. — С. 38–42.

7. **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.

**Abdrakhimova, E. S.** Physicochemical methods for studying the mineral composition and pore structure for the argillaceous part zircon-ilmenite ore gravitation

tailings / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 1–5.

8. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование кислотостойкости глинистых материалов различного химико-минерального состава / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 7. — С. 12–18.

9. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.

10. **Абдрахимова, Е. С.** Формирование структуры кислотоупоров при обжиге глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 9. — С. 12–15.

11. **Бетехин, А. Г.** Курс минералогии / А. Г. Бетехин. — М. : Госгеолтехиздат, 1961. — 540 с.

12. **Абдрахимова, Е. С.** Основы технической керамики / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов. — Усть-Каменогорск : Восточно-Казахстанский государственный технический университет, 2001. — 161 с.

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

14. **Абдрахимова, Е. С.** Облицовочные плитки из отходов производств и пирофиллита / Е. С. Абдрахимова, И. М. Де, В. З. Абдрахимов // Комплексное использование минерального сырья. — 1998. — № 5. — С. 86–89.

15. **Абдрахимов, В. З.** Пирофиллит как сырье для керамической промышленности / В. З. Абдрахимов // ВНИИЭСМ. Керамическая промышленность. — М., 1989. — Вып. 3. — С. 7–8.

16. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние пирофиллита на физико-механические свойства и кислотостойкость кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 15–19.

17. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние пирофиллита на сушильные свойства кислотоупоров на основе глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 17–19.

18. **Абдрахимов, В. З.** Курс лекций по дисциплине «Технология керамических материалов» / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова. — Самара : Самарская академия городского и муниципального управления, 2011. — 256 с.

19. **Абдрахимова, Е. С.** Экспериментальное исследование физико-химических процессов при обжиге кислотоупоров на основе традиционных природных материалов и отходов производств / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, И. Ю. Рошупкина, Ю. Б. Мышенцева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 1. — С. 45–51.

20. **Абдрахимов, В. З.** Использование техногенных образований в производстве без обжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 53–59.

21. **Кайракбаев, А. К.** Влияние высокоглиноземистых нанотехногенных отходов нефтехимии на термостойкость клинкерного кирпича / А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2015. — № 9. — С. 32–38.

22. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.

23. **Абдрахимов, В. З.** Экологические, теоретические и практические аспекты использования алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения без применения природного традиционного сырья / В. З. Абдрахимов, Г. Р. Хасаев, Е. С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. — 2013. — № 5 (май). — С. 28–32.

24. **Ковков, И. В.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов / И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов, А. В. Колпаков // Изв. вузов. Строительство. — 2012. — № 10. — С. 20–29.

25. **Абдрахимов, В. З.** Влияние высокоглиноземистых отходов нефтехимии на структуру пористости кислотоупоров / В. З. Абдрахимов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 9. — С. 148–151.

26. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование муллитизации стеклофазы при обжиге керамических композиционных материалов на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты / Е. С. Абдрахимова, Е. В. Вдовина, А. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов // Изв. вузов. Строительство. — 2008. — № 3. — С. 56–62.

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

28. **Гольденштейн, Д. Ж.** Электронно-зондовый микроанализ в металлургии / Д. Ж. Гольденштейн // Тезисы конференции. Московский химико-технологический институт, 1974. — С. 248–254.

29. **Абдрахимова, Е. С.** Муллитизация стеклофазы при обжиге глинистых материалов различного химико-минералогического состава / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Башкирский химический журнал. — 2005. — Т. 13, № 4. — С. 130–132.

30. **Павлов, В. Ф.** Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / В. Ф. Павлов // Тр. ин-та «НИИстройкерамика». — 1973. — Вып. 38. — С. 3–11. ■

Получено 05.04.16

© Е. С. Абдрахимова, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

International Conference on  
Nanomaterials and Nanotechnology  
A global platform for smart nanotechnology  
01 – 03 March, 2017  
Allahabad, India  
www.vbripress.com/icnano

ICNANO  
Step towards  
Organised and sponsored by  
VinoBa Dhare Research Institute  
Empowered by Inventions  
IAAM  
VBRI Press  
Commitment to Excellence