

К. т. н. **А. А. Бирюкова**¹ (✉), **Т. Д. Джиеналыев**¹, **А. В. Боронина**¹,
д. т. н. **Т. А. Хабас**², д. т. н. **В. М. Погребенков**²

¹ АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

² ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.14:666.368]:66.091

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОРДИЕРИТОМУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ ИЗ СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

Представлены результаты изучения влияния модифицирующих добавок LiF, ZnO, Ce₂O₃ на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана. Установлено, что добавки LiF, ZnO, Ce₂O₃ способствуют активации синтеза кордиеритомуллитовой керамики на основе природного сырья. Добавка LiF снижает температуру начала появления эвтектического расплава, способствующего интенсификации образования кордиерита, а ZnO и Ce₂O₃ действуют по твердофазному механизму. Введение в состав кордиеритомуллитовой керамики добавок LiF, ZnO, Ce₂O₃ в количестве 0,5–2,0 % позволило снизить температуру ее обжига и повысить плотность, прочность, химическую и термическую стойкость.

Ключевые слова: кордиеритомуллитовая керамика, модифицирующие добавки, огнеупорная глина, серпентинитовая порода.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы кордиеритомуллитовая керамика привлекает внимание научных исследователей для создания функциональной керамики с заданными свойствами и расширения областей ее применения [1–7]. Кордиерит имеет низкий ТКЛР, благодаря чему кордиеритовая керамика отлично переносит резкую смену температуры и является весьма термостойким материалом. Муллит (температура плавления 1910 °С) обладает высокими химической стойкостью и прочностью на сжатие. В этой связи привлекательными являются керамические композиции кордиеритомуллитового состава, которые сочетали бы в себе такие ценные свойства, как прочность, коррозионная и термическая стойкость.

Кордиеритосодержащие композиции широко используются в радиокерамической промышленности, в оборудовании для разлива и переработки расплавов цветных металлов как теплоизоляционный материал. Такие композиции интересны также при создании керамических фильтров для очистки горячих промышленных газов от твердых пылевидных частиц. Очищенные высокотемпературные газы будут востребованы для дальнейшего использования в технологических процессах или в теплоснабжении для бытовых нужд. Важным моментом при синтезе кордиеритомуллитовой

керамики является выбор ресурсосберегающего способа ее получения. Анализ имеющихся публикаций в этой области показал, что наиболее эффективным по-прежнему остается способ применения различных добавок-модификаторов, способствующих активации синтеза кордиеритомуллитовых композиций и снижению температуры обжига керамики.

Цель настоящей работы — выявление влияния модифицирующих добавок на активацию процессов синтеза и спекания и свойства кордиеритомуллитовой керамики на основе природного казахстанского сырья. Такие композиции будут использованы в дальнейшем для получения высокопористой проницаемой керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Химико-минеральный состав исходных материалов и структурно-фазовые преобразования при термообработке керамических композиций на основе этих материалов исследовали с привлечением химического, микроскопического, рентгеноструктурного методов анализа. Образцы керамики изготавливали с применением приемов, принятых в технологии керамических и огнеупорных материалов, а их свойства оценивали по методикам и требованиям существующих стандартов на соответствующую продукцию. Химический анализ исходного сырья проводили в специализированной лаборатории по сертифицированным методикам на современном оборудовании, микроскопические исследования проб и керамических образцов — с



А. А. Бирюкова
E-mail: biryuk.silikat@mail.ru

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

Материал	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	$\Delta m_{\text{прк}}$
Аркалыкская глина	37,2	40,4	1,93	< 0,1	0,83	0,32	0,12	2,7	16,4
Краснооктябрьский боксит	7,6	47,8	17,30	< 0,1	1,14	0,03	0,03	3,5	22,5
Серпентинитовая порода	34,8	0,9	7,30	39,0	0,80	–	–	–	17,2

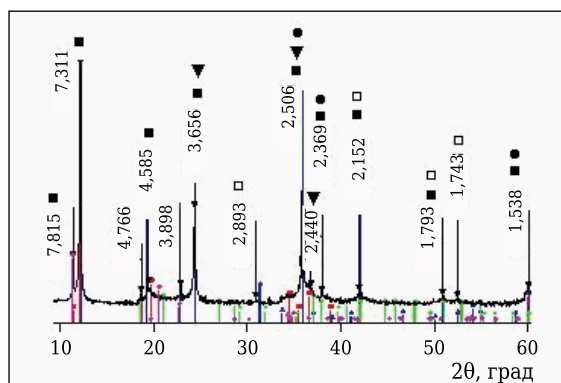


Рис. 1. Дифрактограмма пробы серпентинитовой породы: ▼ — гематит; ■ — серпентин; □ — карбонаты; ● — оливин

использованием микроскопов МИН-8 и «Olympus» в проходящем свете в иммерсионной среде и в поляризованном свете в отраженном свете с помощью программы StreamBasicR, рентгеноструктурный анализ исходного сырья и синтезированных композиций — на дифрактометре «D8 Advance» фирмы «Bruker» при $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

В качестве глиноземсодержащего сырья были использованы огнеупорная аркалыкская глина, боксит Краснооктябрьского месторождения, технический глинозем с содержанием Al_2O_3 97,8 % и магнийкремнийсодержащая серпентинитовая порода Кемпирсайского месторождения хромитовых руд. В качестве добавки модификаторов были применены соединения с различной валентностью катионов (LiF , ZnO , Ce_2O_3). Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1. Химико-минеральный состав магнезиально- и алюмосиликатного сырья был детально изучен ранее [8, 9].

Огнеупорная глина. Основным порообразующим минералом пробы огнеупорной глины Аркалыкского месторождения является каолинит (0,715, 0,484, 0,437, 0,357, 0,256 и 0,217 Å), в незначительном количестве присутствуют гиббсит (0,484, 0,437, 0,205, 0,199 и 0,192 Å), кварц (0,334, 0,245, 0,224 и 0,199 Å) и гематит (0,436, 0,269, 0,225 и 0,216 Å). Аркалыкская глина по химическому составу представляет собой высокоосновное сырье с содержанием 48,3 % Al_2O_3 (на прокаленное вещество). По минеральному составу глина является полиминеральным сырьем, преимущественно каолинистового состава, с примесью гиббсита. В грубодисперсной части в качестве непластичной примеси фиксируется присутствие кварца и гематита.

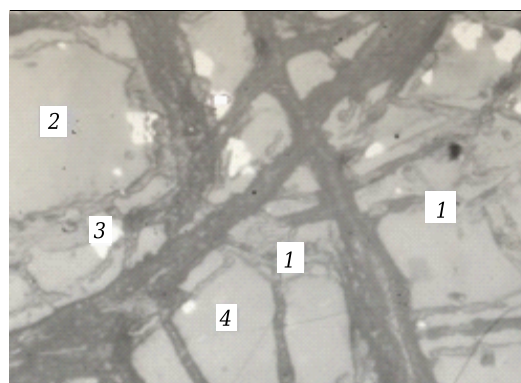


Рис. 2. Микроструктура пробы серпентинитовой породы: 1 — серпентин, 2 — карбонаты, 3 — оксиды железа, 4 — оливин. $\times 100$. Свет отраженный

Боксит. По химическому составу боксит является высокоосновным сырьем с содержанием глинозема 62 % (на прокаленное вещество), по минеральному составу — гематит-бёмит-каолинистовой породой. Отличительная особенность краснооктябрьского боксита — высокое содержание примесей железа в виде гематита (17–18 %).

Серпентинитовая порода. В работе используется как магнезиально-силикатный компонент шихты. Основными оксидами, содержащимися в пробе, являются оксиды магния и кремния (см. табл. 1). Проба серпентинитовой породы представлена основными минералами серпентинитовой группы — хризотилом и антигоритом, примесными — кварцем и гематитом (рис. 1, 2). Возможно присутствие незначительного количества карбонатных примесей. В отраженном свете серпентин представлен прозрачной анизотропной фазой с $N_m = 1,56$ с низким двупреломлением и волнистым погасанием (рис. 2). Форма зерен может быть волокнистой (хризотил) и пластинчатой (антигорит). Обе разновидности тесно перемежаются друг с другом. Из магнезиальных силикатов в незначительном количестве присутствует также оливин. Оливин — двуосный, отрицательный с $N_g = 1,671$, $N_p = 1,535$. Его зерна по периферии замещаются серпентином. В виде прожилков и отдельных включений неправильной формы присутствует белая анизотропная фаза с чуть голубоватым оттенком с кроваво-красными внутренними рефлексам — гематит (Fe_2O_3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения экспериментальных работ была составлена шихта, содержащая, мас. %: 30 сер-

пентинита, 60 огнеупорной глины и 10 глинозема. Шихта рассчитана на синтез керамики с теоретическим содержанием (мас. %) 70 кордиерита, 15 муллита и остальное — фазы, образованные основными компонентами шихты с участием примесных минералов сырья. В композицию вводили 1,5 % добавок-минерализаторов — соединений с различной валентностью катиона (LiF, ZnO, Ce_2O_3) для выявления влияния вида добавок на кинетику спекания и оптимальную температуру обжига кордиеритомуллитовой керамики. В качестве связки использовали раствор лигносульфоната технического плотностью 1,23 г/см³. Керамические образцы получали прессованием из полусухих масс на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа с последующим обжигом в интервале 1000–1400 °С. Образцы обжигали при каждой заданной температуре с выдержкой 1 ч. Кинетику процесса спекания оценивали по усадке образцов после обжига (рис. 3).

Форма кривых на рис. 3 показывает, что присутствие добавок щелочных металлов в композиции способствует образованию легкоплавких эвтектик, снижающих температуру синтеза керамики. Максимальная усадка образцов, содержащих LiF, наблюдается при 1200–1300 °С, затем усадка резко снижается вследствие образования

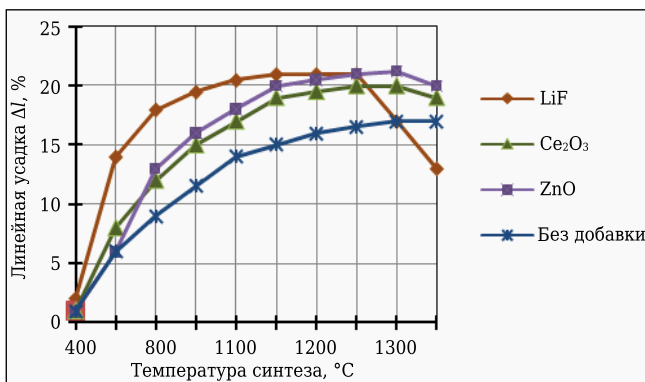


Рис. 3. Влияние вида модифицирующих добавок на кинетику процесса спекания кордиеритомуллитовой керамики

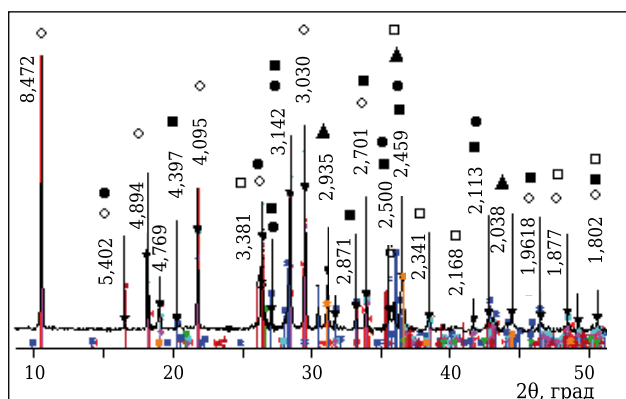


Рис. 4. Дифрактограмма композиции без добавок, обожженной при 1350 °С: ○ — кордиерит; ● — муллит; ▲ — герцинит; □ — кварц; ■ — энстатит

расплава и вспучивания керамической массы. Оптимальная температура обжига керамики с добавкой LiF составляет 1230–1250 °С. Кривые зависимости линейной усадки от температуры обжига композиций с добавками Ce_2O_3 и ZnO схожи по форме с кривой композиции без добавок. Усадка образцов с этими добавками высока, но она ниже, чем у образцов с добавкой LiF, но выше, чем у образцов без добавок. В образцах композиций, содержащих ZnO и Ce_2O_3 , отмечено незначительное снижение усадки в интервале 1300–1350 °С, однако вспучивания образцов за счет появления расплава не наблюдалось. Вероятно, снижение усадки этих образцов можно объяснить образованием новых соединений и твердых растворов [10]. Процесс спекания керамических композиций в данном случае проходит по твердофазному механизму (см. рис. 3). Максимальные показатели усадки образцов с добавками ZnO и Ce_2O_3 отмечены в интервале 1250–1300 °С. Оптимальной температурой обжига керамики с добавками ZnO и Ce_2O_3 можно считать 1260–1300 °С, а образцов без добавки 1350 °С (см. рис. 3).

Образцы с 1,5 % добавки после термообработки при 1250 °С использовали для определения фазового состава. Эталоном считали образец без добавки, обожженный при 1350 °С. На рис. 4 показана дифрактограмма образца кордиеритомуллитовой керамики без добавки. Основными фазами керамики являются кордиерит и муллит. В виде примесных минералов присутствуют кварц, клиноэнстатит или энстатит. Анализ дифрактограмм показал наибольшее содержание кордиерита в пробе, содержащей LiF. Это объясняется тем, что присутствие добавок щелочного металла в виде LiF в композиции снижает температуру появления эвтектического расплава, способствующего активации синтеза кордиерита и спеканию керамической массы с участием жидкой фазы. Полуколичественным рентгенофазовым анализом этой пробы установлено присутствие 62 % кордиерита и 18 % муллита.

На дифрактограммах композиций, содержащих Ce_2O_3 и ZnO, интенсивность рефлексов кордиерита (0,847, 0,540, 0,410, 0,303 и 0,270 Å) значительно ниже, чем в образцах с добавкой LiF, но сравнительна по величине с интенсивностью, отмеченной в композиции без добавки. Вместе с тем на этих дифрактограммах выявлено повышение интенсивности рентгеновских рефлексов муллита (0,540, 0,338, 0,314, 0,246 и 0,211 Å). Предположительно, активация процесса формирования муллитовой фазы этими добавками происходит по двухстадийному механизму. На первой стадии при разложении минералов сырья происходит, как было показано выше, образование двойных соединений муллита из каолинита и силикатов магния из серпентинита. Периклаз, освободившийся при формировании кордиерита на основе форстерита и глинозема, очевидно, ас-

симилирует ZnO с образованием твердого раствора Mg(Zn)O, который диагностируется рентгеновскими рефлексами (0,210 и 0,149 Å). Известно, что Ce_2O_3 образует силикаты [11]. Вероятно, добавки Ce_2O_3 в композициях на основе природных силикатов алюминия и магния способствуют процессу активации образования первичного муллита путем внедрения в его решетку катионов церия на стадии разложения каолинита.

Для выявления влияния количественного содержания добавок-модификаторов на синтез кордиерита в композициях на основе магни- и алюмосиликатного сырья были испытаны композиции с 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 % добавок. Кинетические кривые синтеза кордиерита в композициях с различным количеством добавок показаны на рис. 5. Относительная интенсивность рефлексов, показанная на рис. 5, определена как доля от интенсивности пика образца без добавки, обожженного при 1350 °С, как величина, пропорциональная полноте синтеза.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов обжига композиций показали, что активация процесса синтеза кордиерита заметна даже при введении в состав шихты 0,5 % LiF. Максимальная интенсивность рентгеновских рефлексов кордиерита отмечена на дифрактограмме продуктов обжига композиции с 1,0 % LiF (см. рис. 5, а). То есть оптимальным для активации процесса синтеза кордиерита является введение в состав шихты 1,0 % LiF. Анализ дифрактограмм продуктов обжига с различным количеством добавок Ce_2O_3 по интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита (0,847 Å) показал, что оптимальное количество добавок составляет 1,5–2,0 % (см. рис. 5, б). Наибольшая интенсивность рефлексов кордиерита в продуктах синтеза наблюдается при введении добавки ZnO в количестве 1,0–1,5 % (см. рис. 5, в).

Для изучения влияния модифицирующих добавок на технические свойства синтезируемых композиций была составлена шихта на основе природных материалов, указанных в табл. 1, с соотношением компонентов (мас. %): 30 серпентинита + 60 огнеупорной глины + 10 боксита. В шихты вводили оптимальное количество добавок-модификаторов: 1,0 % LiF и 1,5 % Ce_2O_3 или 1,0 % ZnO (табл. 2). Керамические образцы-цилиндры диаметром 36 мм получали формованием на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа, затем они были обожжены с последующим определением технических свойств (см. табл. 2).

Таблица 2. Свойства образцов кордиеритомуллитовой керамики с модифицирующими добавками

Добавка	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Химическая стойкость, %, в растворе	
					H ₂ SO ₄	FeCl ₃
Без добавки	1350	7,8	2,4	52,4	97,4	97,7
LiF ₂	1250	2,7	2,5	103,2	97,9	97,8
Ce ₂ O ₃	1270	6,2	2,5	72,3	98,9	98,2
ZnO	1270	6,9	2,3	85,9	98,1	98,4

Установлено, что керамические образцы, содержащие добавки, обладают меньшим водопоглощением, чем образец без добавки. Причем образцы, содержащие добавку LiF, имеют более низкое водопоглощение, чем образцы с Ce_2O_3 и ZnO. Это указывает на то, что фториды щелочных элементов являются флюсующими добавками при синтезе кордиеритомуллитовой керамики на основе природного сырья. Кажущаяся плотность образцов керамики находится в пределах 2,3–2,5 г/см³, предел прочности при сжатии образцов с добавками составляет 72–103 МПа, в то время как у образцов без добавки 52 МПа. Образцы были испытаны также на коррозионную стойкость к воздействию растворов H₂SO₄ и FeCl₃. Химическая стойкость опытных кордиеритомуллитовых образцов к металлургическим растворам составляет 97–98 %.

Была изучена также зависимость линейных изменений образцов, содержащих добавки, при

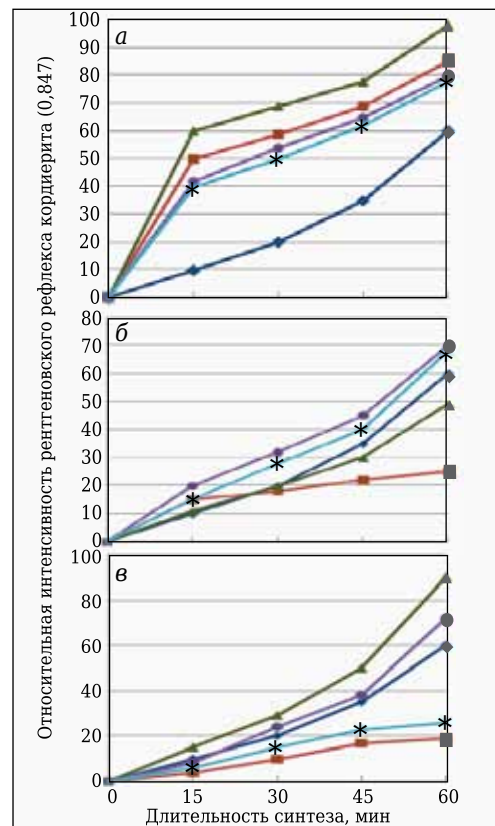


Рис. 5. Кинетические кривые синтеза кордиерита в композициях с добавками LiF (а), Ce_2O_3 (б), ZnO (в), обожженных при 1250 °С. Образцы без добавки (◆), с добавками в количестве 0,5 (■), 1,0 (▲), 1,5 (●) и 2,0 % (*)

Таблица 3. ТКЛР образцов с 1,5 % модифицирующих добавок после спекающего обжига

Добавка	ТКЛР, 10^{-6} град $^{-1}$, в интервале, °С							
	100–200	200–300	300–400	400–500	500–600	600–700	700–800	100–800
Без добавки	5,53	8,95	7,84	6,20	5,19	5,20	5,20	6,50
LiF	2,84	3,50	4,36	4,21	3,70	3,91	3,22	3,94
Ce ₂ O ₃	8,99	5,97	6,83	5,20	5,80	4,41	3,71	5,49
ZnO	8,00	1,45	12,27	1,18	6,66	6,38	6,68	8,38

нагревании до 800 °С (рис. 6) и определен ТКЛР (табл. 3). ТКЛР керамических образцов, содержащих модифицирующие добавки, ниже, чем у образца без добавки. Это указывает на то, что в структуре этих образцов содержится большее количество кордиеритовой фазы. Наибольшее изменение линейных размеров происходит в образце с добавкой ZnO, наименьшее — в образце с добавкой LiF, что подтверждает самое высокое содержание кордиерита в этом образце (см. рис. 6). Самый низкий показатель ТКЛР у образца с добавкой LiF, что является доказательством более интенсивного кордиеритообразования в этой композиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение добавок-модификаторов в керамические композиции на основе природного алюмо- и магнезиальносиликатного сырья активизирует синтез кордиерита. Причем максимальное образование кордиерита наблюдается при введении добавок 0,5–1,0 % LiF, или 1,5–2,0 % Ce₂O₃, или 1,0–1,5 % ZnO. Установлено, что активация синтеза корди-

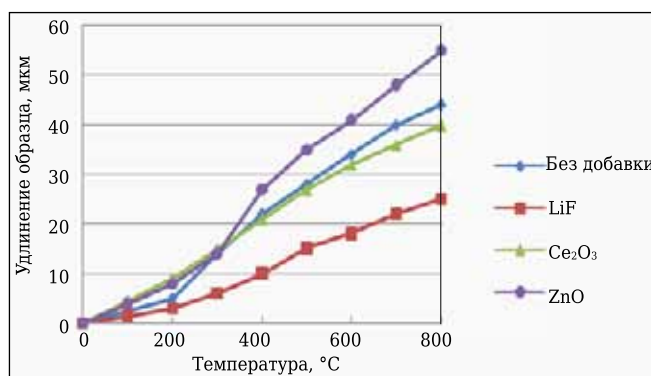


Рис. 6. Дилатометрические кривые образцов с 1,5 % модифицирующих добавок после спекающего обжига

ритомуллитовых композиций на основе природных силикатов магния и алюминия добавками LiF, ZnO и Ce₂O₃ способствует снижению температуры обжига, повышает плотность, прочность и термостойкость керамики. Предел прочности при сжатии повышается от 52 до 72–103 МПа, ТКЛР снижается от 6,5 до 3,9 в интервале 100–800 °С.

Библиографический список

1. Подболотов, К. Б. Синтез кордиеритомуллитовой керамики с применением оксидных цирконий- и алюмо-содержащих огнеупорных наполнителей / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, А. Т. Волочко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 7/8. — С. 7–13.
2. Суворов, С. А. Огнеупорные материалы системы титанат алюминия – кордиерит / С. А. Суворов, А. В. Русинов, В. Н. Фицнев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 8–14.
3. Белогурова, О. А. Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кианитовой руды кейвского месторождения / О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 72–76.
4. Гусев, А. А. Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А. А. Гусев, Е. Г. Аввакумов, О. Б. Винокурова, В. П. Салостий // Стекло и керамика. — 2001. — № 1. — С. 23–25.
5. Дятлова, Е. М. Интенсификация спекания муллитокордиеритовой керамики с применением минерализаторов / Е. М. Дятлова, Г. Я. Миненкова, Т. В. Колонтаева // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 12. — С. 24–27.
6. Терещенко, И. М. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / И. М. Терещенко, Р. Ю. Попов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 12. — С. 35–38.

7. Пат. 2211199 РФ. МКИ С 04 В 35/18. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / Хабас Т. А., Костяная Е. А., Верещагин В. И., Ильин А. П., Вакалова Т. В. ; заявл. 30.04.02 ; опубл. 27.08.03, Бюл. № 24.
8. Бирюкова, А. А. Влияние фторсодержащих добавок на синтез и свойства муллитовой керамики на основе алюмосиликатного сырья Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, С. Т. Акчулакова [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2016. — № 1. — С. 80–86.
9. Бирюкова, А. А. Синтез кордиеритомуллитовой керамики с заданным фазовым составом на основе сырья Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, Е. С. Меркибаев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2016. — № 2. — С. 88–94.
10. Бирюкова, А. А. Влияние модифицирующих добавок на процессы спекания магнезиальносиликатных композиций на основе серпентинитов Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, А. В. Боронина // Комплексное использование минерального сырья. — 2011. — № 6. — С. 60–67.
11. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Т. 3. ; под ред. Н. А. Торопова, В. П. Барзакского, В. В. Лапина [и др.]. — Л. : Наука, 1972. — 448 с. ■

Получено 25.11.16

© А. А. Бирюкова, Т. Д. Джиенальев, А. В. Боронина, Т. А. Хабас, В. М. Погребенков, 2017 г.