

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 2. Влияние спекающих добавок*

Исследовано влияние природных добавок на спекаемость алюмосиликатного материала. Показано, что введение природных щелочных алюмосиликатов с прогнозируемыми вязкостью и количеством расплава позволяет получать более прочные керамические материалы.

Ключевые слова: высокоглиноземистая керамика, спекающие добавки, зерновой состав, тонкий помол, мулитообразование.

При выборе минерализующих добавок руководствовались характером их воздействия на процессы фазообразования и спекания алюмосиликатной керамики, а также экономическими соображениями: их стоимостью и доступностью. В части 1 статьи рассмотрено влияние зернового состава алюмосиликатного материала на его спекаемость. Показано, что уменьшение среднего размера частиц материала при постоянном вещественном и фазовом составе позволяет существенно улучшить спекание алюмосиликатной керамики. В настоящей работе была исследована возможность улучшения спекаемости алюмосиликатного материала за счет использования экономически выгодных природных добавок.

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.) по ГОСТ 8.777-2011 «Государственная система обеспечения единства

измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения». Спекаемость шихт определяли по ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний», кажущуюся плотность, открытую пористость, 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». Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град), Rigaku, Carl Zeiss, Япония, с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Петрографические исследования огнеупорных изделий проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Полам P-311 и растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (JEOL, Япония), условия съемки 15 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основным 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

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2018 г.



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

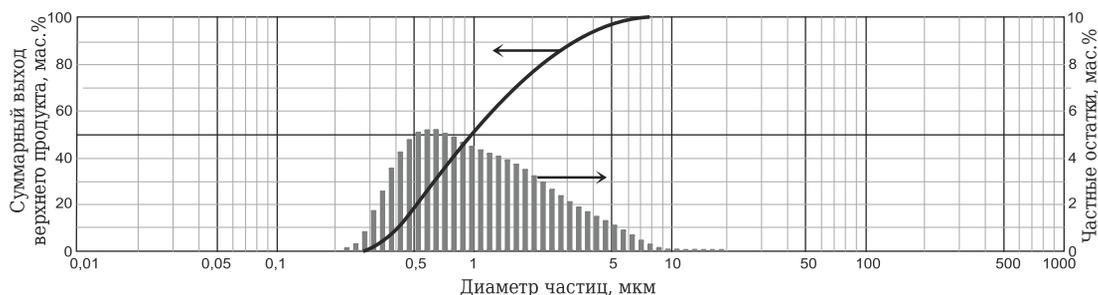


Рис. 1. Гранулометрический состав исходной алюмосиликатной массы

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. В качестве спекающих добавок в работе использовали:

- полевошпатовый концентрат Малышевского рудоуправления по ТУ 952813–2002, получаемый в результате флотационного обогащения пегматоидных гранитов. Концентрат представляет собой смесь минералов альбита (65 %), ортоклаза (25 %) и кварца (до 10 %); Na_2O/K_2O составляет 1,72;

- отсеvy фельзита Покровского месторождения, который представляет собой мелкозернистую основную массу кислых эффузивных пород, состоящую из калиевого полевого шпата (ортоклаза) и кварца (до 40 %), иногда кислого плагиоклаза и темноцветных минералов (пироксена, биотита и др.); Na_2O/K_2O фельзита составляет 0,64. Это светлая микрокристаллическая порода, обычно желтоватого или красноватого цвета, иногда зеленоватых оттенков, может содержать окрашенные включения. В химической промышленности фельзит используется в качестве кислотоупорного материала [2];

- отсеvy гранодиорита Исетского месторождения. Гранодиорит имеет серую окраску с прожилками белого цвета. Содержание в нем свободного кремнезема (кварца) 20 %. По химическому составу (табл. 1) гранодиорит относится к полукислому сырью с высоким содержанием красящих оксидов. Отношение Na_2O/K_2O составляет 0,96.

Химический состав спекающих добавок представлен в табл. 1. Спекающие добавки различались как по содержанию щелочных компонентов ($K_2O + Na_2O$), так и по Na_2O/K_2O . Если в полево шпате эти показатели составляют 11,77 мас. % и 1,72, то в гранодиорите 6,89 мас. % и 0,96 соответственно. Содержание K_2O

заметно влияет на вязкость щелочных расплавов. Спекающие добавки вводили в шихту при совместном помоле в количестве 5, 10 и 20 мас. %. Исследовали влияние спекающих добавок на спекание и физико-керамические свойства образцов высотой и диаметром 20 мм, полученных одноосным прессованием в металлических формах под давлением 30 МПа. В качестве временного технологического связующего использовали раствор ЛСТ порошкообразный (ТУ 2455-028-00279580–2004) плотностью 1,20 г/см³.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПОЛЕВОГО ШПАТА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гранулометрический состав основной смеси с добавками 5, 10 и 20 % полевого шпата практически одинаков (рис. 2). Максимальный размер частиц смеси с добавкой 5 % составляет 9 мкм, с добавками 10 и 20 % 13 мкм.

Введение полевого шпата практически не изменяет дисперсный состав шихты. Кривые распределения зернового состава имеют мономодальный характер (см. рис. 2), как и у исходной алюмосиликатной массы (см. рис. 1), что исключает влияние дисперсного состава на спекаемость и свойства. Влияние полевого шпата на физико-керамические свойства образцов показано на рис. 3. Введение полевого шпата в количестве 5 мас. % способствует повышению предела прочности при сжатии образцов от 690 до 2786 кг/см² при температуре обжига соответственно 1200 и 1400 °С, при этом открытая пористость образцов в этом же интервале снижается от 35 до 8 %, т. е. более чем в 4 раза. Дальнейшее увеличение концентрации полевого шпата (10 и 20 мас. %) не улучшает физико-керамические показатели образцов, а при обжиге выше 1300 °С они вспучиваются. Из рис. 3 видно, что оптимальным

Таблица 1. Химический состав спекающих добавок

Добавка	Содержание, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк}$
Малышевский полево шпат	68,70	17,46	0,168	1,05	0,19	0,209	4,33	7,44	–
Покровский фельзит	73,36	13,45	1,46	0,27	0,10	0,11	4,60	2,95	1,77
Исетский гранодиорит	67,98	16,02	2,45	2,89	1,15	0,51	3,52	3,37	0,55

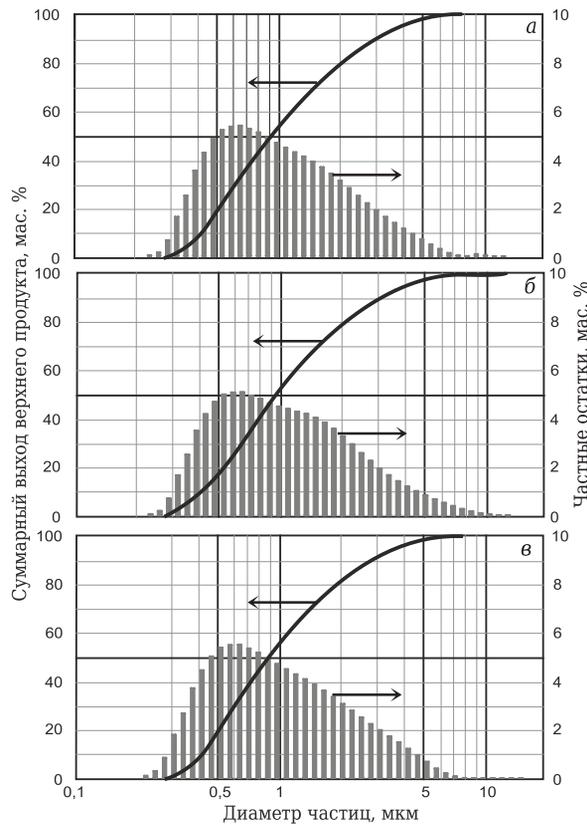


Рис. 2. Гранулометрический состав смеси с добавками 5 (а), 10 (б) и 20 (в) мас. % полевого шпата

количеством полевого шпата в производственной шихте следует считать содержание не более 5 мас. %, что позволяет повысить кажущуюся плотность и прочность керамических образцов в 1,5 раза.

Структура керамики с добавкой полевого шпата плотная, поры округлые, мелкие, отдельные. Общая пористость до 10–15 %. 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 (3–5 мкм) игльчатых изолированных кристаллов как по периферии зерен корунда, так и в стеклофазе. Общее содержание муллита в образцах после термообработки при 1350 °С до 65–70 мас. %. Корунд кристаллизуется в виде отдельных обломочных зерен размерами до 20 мкм. По периферии зерен корунда наблюдаются каемки перерождения корунда в муллит. Стеклофаза плотная, окрашенная в темные цвета.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГРАНОДИОРИТА ИСЕТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гранулометрический состав основной смеси с добавками 5, 10 и 20 % гранодиорита показан на рис. 4. Максимальный размер частиц смеси с добавками 5, 10 и 20 % составляет соответствен-

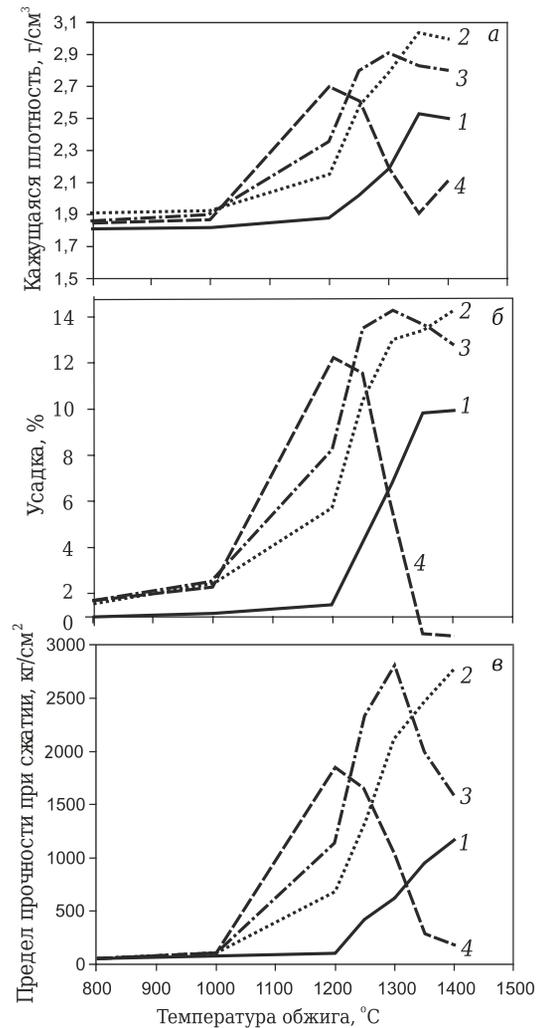


Рис. 3. Влияние добавки полевого шпата на кажущуюся плотность (а), линейную усадку (б) и предел прочности при сжатии образцов (в): 1 — образец без добавки; 2 — с 5 мас. % добавки; 3 — с 10 мас. % добавки; 4 — с 20 мас. % добавки

но 10, 19 и 15 мкм. Дисперсный состав шихты и кривая распределения фракционного состава сохраняются практически такими же, как у исходного состава. Шихта имеет мономодальное распределение частиц. Физико-химические свойства образцов после обжига показаны на рис. 5, из которого видно, что изменение концентрации гранодиорита не способствует заметному улучшению керамических свойств. Во всех случаях введение гранодиорита в сравнении с полевым шпатом увеличивает пористость образцов и снижает их предел прочности при сжатии. Эти изменения начинаются от температуры 1250 °С и не зависят от концентрации гранодиорита. Таким образом, оптимальной температурой обжига, при которой происходят снижение пористости и рост предела прочности при сжатии, является 1250 °С и выше. Однако показатели свойств образцов (см. рис. 5) принципиально отличаются от показателей образцов из исходной шихты и сильно отличаются от по-

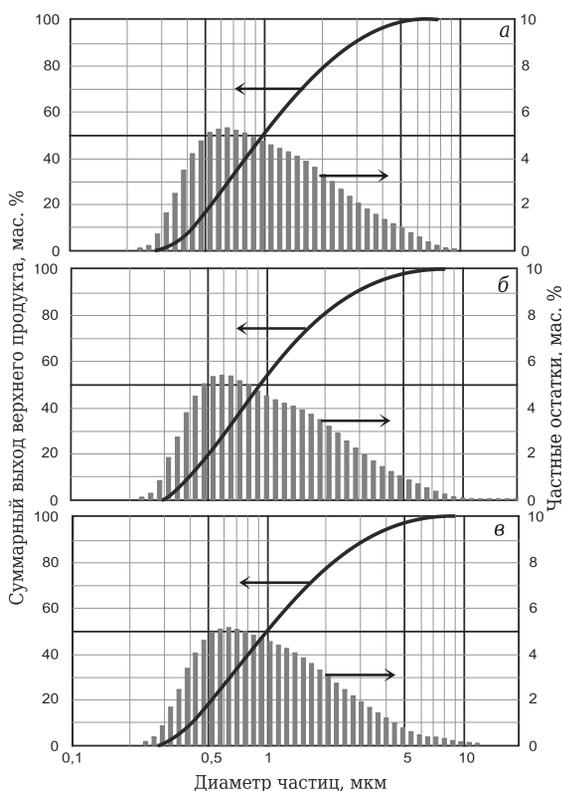


Рис. 4. Гранулометрический состав смеси с добавками 5 (а), 10 (б) и 20 (в) мас. % гранодиорита

казателей образцов с добавкой полевого шпата (см. рис. 3).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФЕЛЬЗИТА ПОКРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Физико-керамические свойства обожженных образцов с добавкой алюмосиликатного фельзита Покровского месторождения показаны на рис. 6. Показатели образцов при введении 5, 10 и 20 % фельзита практически такие же, как и у образцов с гранодиоритом. Заметное повышение прочности образцов наблюдается при температурах обжига 1200–1250 °С и мало зависит от концентрации вводимой добавки. Спекание высокодисперсных порошков боксита показало [3], что сверхтонкие частицы (<0,1 мкм) начинают формировать структуру уже при 800–850 °С, а при 1100 °С достигается усадка 8 %. В интервале 1100–1300 °С такие порошки отмечаются процессами синтеза муллита, а при 1300–1350 °С достигается полное спекание образцов до нулевой открытой пористости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сводные данные по влиянию щелочных алюмосиликатных добавок на спекание алюмосиликатной керамики приведены в табл. 2. Введение щелочных алюмосиликатных материалов (полевой шпат, гранодиорит, фельзит) способствует

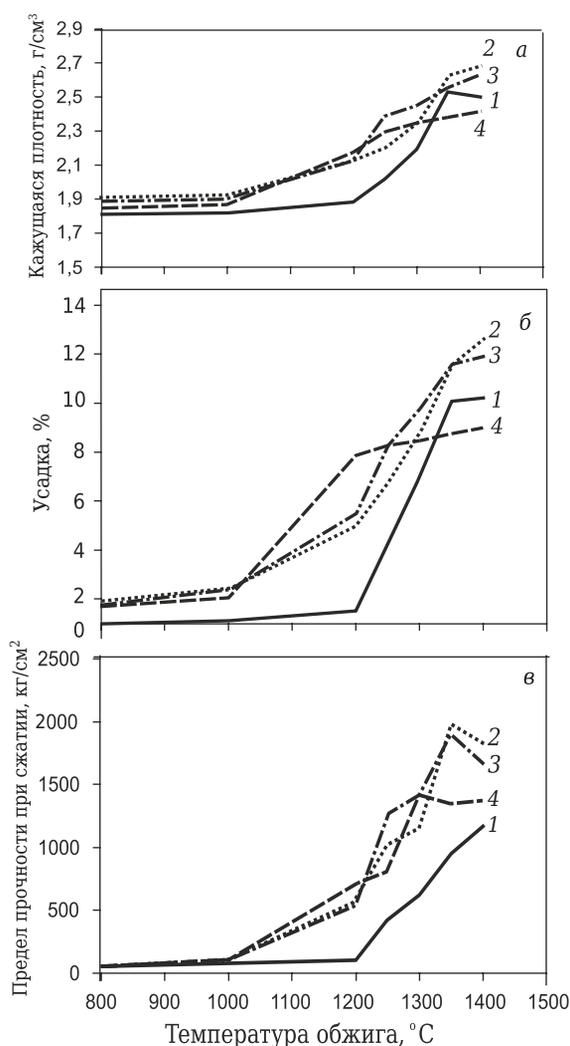


Рис. 5. Влияние добавки гранодиорита на кажущуюся плотность (а), линейную усадку (б) и предел прочности при сжатии образцов (в): 1 — образец без добавки; 2 — с 5 мас. %; 3 — с 10 мас. %; 4 — с 20 мас. % добавки

спеканию тонкодисперсной шихты, полученной из промышленных сырьевых материалов, и повышению предела прочности при сжатии. Наиболее эффективной добавкой является полевой шпат в количестве 5 мас. %, введенный при совместном тонком помоле. Остальные виды и концентрации исследованных добавок не приводят к существенному улучшению свойств образцов.

Увеличение содержания оксида калия в добавках на основе полевого шпата расширяет температурный интервал плавления, способствуя повышению интервала спекания и вязкости образующейся в керамике жидкой фазы, в то время как оксиды натрия и кальция способствуют значительному снижению температуры плавления жидкой фазы, интервала спекания и вязкости расплава в системе [4]. Дополнительно у образцов, изготовленных из исходной домолотой шихты [1] и с добавкой 5 % полевого шпата, определяли твердость по Роквеллу (см. табл. 2).

Таблица 2. Физико-керамические свойства исследованных образцов

Шихта	Свойства* образцов, обожженных при температуре, °С																	
	1200			1250			1300				1350				1400			
	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	HRB	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	HRB	$P_{отк}$, %	$\rho_{каж}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, кг/см ²	HRB
Исходная	45	1,88	111	41	2,02	429	35	2,19	622	10	35	2,53	964	18	26	2,25	1176	21
Домолотая	42	1,97	282	35	2,25	1102	23	2,55	1337	54	14	2,86	1857	88	12	2,94	2677	89
С добавкой полевого шпата, мас. %:																		
5	35	2,15	690	24	2,58	1340	15	2,18	2131	88	9	3,04	2464	94	8	3,00	2786	100
10	28	2,36	1139	13	2,61	2347	8	2,79	2824	–	5	2,83	1971	Не опр.	6	2,80	1591	Не опр.
20	15	2,70	1815	1	2,80	1630	4	2,91	1041	–	4	1,91	291	» »	3	3,93	180	» »
С добавкой фельзита, мас. %:																		
5	37	2,10	516	32	2,21	742	30	2,31	810	–	21	2,60	1500	–	19	2,61	1033	–
10	35	2,12	605	32	2,25	850	28	2,37	1004	–	24	2,56	1702	–	22	2,64	1807	–
20	29	2,22	966	25	2,27	1321	27	2,28	1143	–	26	2,30	1368	–	26	2,29	1598	–
С добавкой гранодиорита, мас. %:																		
5	37	2,12	580	33	2,20	1027	29	2,34	1147	–	20	2,62	1984	–	18	2,68	1827	–
10	36	2,12	535	26	2,38	1263	23	2,45	1404	–	20	2,55	1909	–	17	2,63	1676	–
20	30	2,17	810	26	2,29	810	24	2,35	1423	–	23	2,38	1353	–	23	2,41	1368	–

* $P_{отк}$ — открытая пористость; $\rho_{каж}$ — кажущаяся плотность; $\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии; HRB — твердость по Роквеллу.

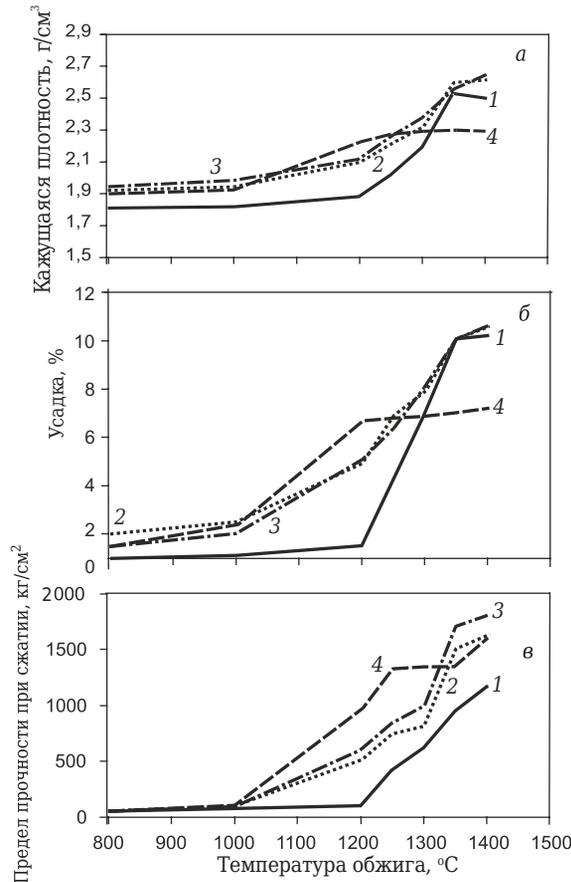


Рис. 6. Влияние добавки фельзита на кажущуюся плотность (а), линейную усадку (б) и предел прочности при сжатии образцов (в): 1 — образец без добавки; 2 — с 5 мас. %; 3 — с 10 мас. %; 4 — с 20 мас. % добавки

Установлено, что повышение степени спекания керамики существенно увеличивает твердость керамических образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения керамических материалов с заданным комплексом свойств существует универсальный путь, эффективный для самых разнообразных материалов, — путь перевода взаимодействующих компонентов в тонкодисперсное состояние с содержанием определенного количества ультрадисперсных частиц. Так, дополнительный помол исследуемой производственной шихты существенно снижает пористость образцов от 45–42 % (для исходной) до 26–12 % (для домолотой) соответственно после обжига при 1200 и 1400 °С.

При разложении каолиновых глин образуется аморфный кремнезем, который частично растворяется в расплаве и может частично перейти в кристобалит. Последний может образоваться из кварца, содержащегося в шихте, но только при высокотемпературной длительной выдержке.

Наибольшее влияние на уменьшение пористости и повышение предела прочности при сжатии алюмосиликатной керамики оказывает добавка полевого шпата в количестве до 5 мас. %, однако он является самой дорогой добавкой. По суммарному содержанию ($Na_2O + K_2O$) исследуемые щелочесодержащие добавки располагаются в следующий ряд (мас. %): полевой шпат (11,77) → фельзит (7,55) → гранодиорит (6,87). Аналогично они располагаются и в ряд по величине отношения Na_2O/K_2O : 1,72 – 0,64 – 0,96. Однако суммарное содержание щелочных компонентов в шихте не является гарантом хорошей спекаемости керамики. Так, при концентрации ($Na_2O + K_2O$) 5 мас. % пористость керамических образцов после обжига при 1400 °С составила 8 %. При аналогичном содержании щелочей в шихте с гранодиоритом и

при той же температуре обжига образцы имели пористость 17 %, т. е. в 2 раза больше. По всей вероятности, не только суммарное содержание щелочных оксидов, но и другие показатели заметно влияют на физико-керамические свойства образцов (калиевый модуль, фазовый состав и др.).

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Исследование процессов спекания керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения. Часть 1 / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, И. А. Павлова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 24–28.
 2. **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.

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. **Августиник, А. И.** Керамика / А. И. Августиник. — Л. : Стройиздат, 1975. — 592 с. ■

Получено 06.03.18

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

Предлагаю брошюры

«Квазиизостатическое прессование керамических изделий» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и **«Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий»** (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
 Электронная почта: 06051961@yandex.ru