

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СУХАРНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Л.П. Девяшина, А.П. Потапова

Научный руководитель: профессор, д. т. н. Т.В. Вакалова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: tvv@tpu.ru

Перспективность алюмосиликатной керамики определяется сочетанием высокой огнеупорности, химической стойкости и повышенной прочности, а также доступностью природных и техногенных сырьевых материалов, таких как огнеупорные глины и каолины, бокситы, силикаты глинозема, отходы огнеупорных и металлургических производств, что обуславливает дальнейшее традиционное использование таких материалов в черной и цветной металлургии, стекольной и цементной производствах, строительной индустрии др.

Среди всего многообразия огнеупорного глиносодержащего сырья особое значение имеют сухарные глинистые породы, непластичность или малопластичность которых в исходном состоянии обусловлены агрегированием глинистых частиц за счет цементирующего действия алюмокремниевых коллоидов сложного состава.

Сухарности глинистого сырья обычно сопутствует целый комплекс специфических особенностей, таких как низкая пластичность и связующая способность, слабая размокаемость и набухаемость, агрегативная устойчивость, неполная дезагрегация в процессе измельчения сухим способом в дезинтеграторе, шаровой и трубной мельницах, что затрудняет практическое использование таких глин, особенно, в технологиях по полусухой схеме. Поэтому для проявления пластических свойств сухарных огнеупорных глин и каолинов необходима полная дезагрегация их глинистых частиц, приводящая к созданию высокодисперсного материала.

Целью данной работы явился поиск способов повышения прочностных характеристик керамических материалов на основе полусухарных каолинов Боровичско-Любытинского месторождения Новгородской области.

Оценка структуры и свойств исследуемых каолинов свидетельствует о том, что по химическому составу они представляют собой основные глины со средним содержанием красящих оксидов. По минералогическому составу боровичские каолины – это мономинеральное сырье каолинитового состава с содержанием каолинита от 80 до 90 мас.% с примесью в глинистой части гидрослюда типа иллита в количестве 2,5–4 мас.%, в непластичной части – кварца в количестве от 5 до 13 мас.%. Специфика химико-минералогического состава определяет технологические свойства исследуемых каолинов: малую пластичность и низкую чувствительность к сушке. По поведению в обжиге они относятся к неспекающемуся до 1400 °С глинистому сырью. Присутствие в фазовом составе проб, обожженных при оптимальной температуре (1400 °С), высокого содержания кристобалита (32–36 мас.%) обуславливает относительно невысокую прочность на сжатие образцов пластичного формования (не более 40 МПа).

По данным электронной микроскопии для исследуемых каолинов характерно наличие глинистых агрегатов размером от 3 до 5 мкм из пластинчатых частиц, размером не более 0,5 мкм. Сопоставительный анализ структуры обожженных образцов из боровичского каолина в спеченном состоянии характеризуются фрагментарной микроструктурой, представляющей отдельные припекшиеся фрагменты, разобщенные глубокими сквозными извилистыми порами. С учетом полученных сведений о сухарности исследуемых каолинов эта особенность может быть объяснена локальным спеканием частиц в объеме глинистого агрегата и частичным припеканием агрегатов между собой. Такая неоднородность и пористость микроструктуры образцов из боровичско-любытинских каолинов является одной из причин низкой прочности обожженных прессованных образцов. Поэтому для повышения прочностных характеристик образцов на основе данного каолина в работе рассматривались следующие способы: 1) влияние способа измельчения (мокрого или сухого помола в шаровой мельнице) полусухарного боровичского, 2) применение минерализующих добавок и 3) влияние предварительной термообработки каолина.

Основываясь на результатах ранее проведенных исследований авторов [1], прокаливание исходного глинистого сырья (каолина) в брикетированной виде проводилось при двух температурах: 850, 900 и 980 °С. Измельчение прокаленного каолина проводилось путем тонкого помола сухим и мокрым способом в шаровой мельнице до полного прохода через сито 0063. В качестве добавок-минерализаторов были выбраны добавки следующих оксидов: MnO_2 – в виде марганцевого концентрата; Fe_2O_3 – в виде пиритных огарков; MgO – в виде каустического магнезита. Формование образцов из прокаленного каолина осуществляли полусухим прессованием под давлением 10 МПа, в качестве связующего компонента использовали 0,3 % раствор карбоксиметилцеллюлозы. Спекующий обжиг прессованных образцов проводился в температурном интервале 1350, 1400 и 1450 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 часов.

Проведенные исследования по оценке влияния предварительной подготовки глиносодержащего сырья на прочностные показатели прессованных образцов показали, что при увеличении температуры прокаливания каолина от 850 °С до 980 °С в зависимости от температуры спекающего обжига образцов (1350–1450 °С) наблюдается увеличение прочности и снижение водопоглощения материала практически в 2–2,5 раза (с 40 до

100 МПа и с 5 до 2 % соответственно). Упрочнение образцов из исследуемых каолинов в зависимости от температуры их предварительной термообработки обусловлено как активацией спекания (уплотнения) образцов, так и изменением их фазового состава при температуре спекающего обжига (активацией синтеза муллита и снижением содержания остаточного кварца).

Опробование комплексного влияния условий термодготовки каолина (при температурах 900, 980, 1100 °С) и введения минерализующих добавок на процесс упрочнения алюмосиликатной керамики (при температуре спекающего обжига в интервале температур 1300, 1350 и 1450 °С) показало наибольшую эффективность упрочняющего действия добавки 2 % MgO и 5% Fe₂O₃ к каолину, прокаленному при температуре 900°С, независимо от температуры спекающего обжига.

Температура подготовки каолина, °С	Помол прокаленного каолина						Температура обжига образцов, °С			
	сухой способ			мокрый способ						
900	MnO	Fe ₂ O ₃ , MgO		MnO	MgO	Fe ₂ O ₃	1400			
Кoeffициент упрочнения	0,7	0,8	1,1	1,2	0,5	0,8	1,2	1,3	1,6	2
980	MnO		MgO, Fe ₂ O ₃		MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	1450		

Рис. 1. Упрочнение каолина в зависимости от вида модифицирующей добавки (2% MnO, 2% MgO, 5% Fe₂O₃), способа помола прокаленного каолина и режима термической обработки сырья и композиций

Сопоставление влияния способа измельчения прокаленного полусухарного каолина показало, что термообработанный каолин, прошедший стадию мокрого помола значительно лучше спекается, о чем свидетельствуют показатели водопоглощения ниже 2%, которые в случае составов без добавок и с модифицирующими добавками Fe₂O₃ в количестве 5 мас.% и MgO в количестве 2 мас.% достигаются уже при температуре 1400 °С. Образцы полусухого прессования на основе каолина, подготовленного сухим способом, даже при температуре обжига 1450 °С не достигают показателей водопоглощения ниже 5%. Прочностные показатели данных образцов значительно ниже по сравнению с составами на основе каолина мокрого помола (на 100–200 МПа). Поэтому в случае использования этих каолинов как основного сырья для получения прочной алюмосиликатной керамики целесообразно изменение схемы подготовки каолина путем перехода на мокрый способ помола с последующим обезвоживаем шликера в башенных распылительных сушилах, что позволит получить стабильный по составу, строению и свойствам сырьевой компонент для последующего его использования в технологии алюмосиликатной керамики.

Список литературы

1. Vakalova T.V., Govorova L.P., Reshetova A.A. et al. Activation of synthesis and sintering of mullite aluminosilicate ceramics based on natural raw materials // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 268–271.