

УДК 666.9

И.А. Женжурист – кандидат технических наук, доцент
Казанский государственный энергетический университет

В.М. Зарипова – аспирант

Л.Ф. Мубаракшина – ассистент

В.Г. Хозин – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПЫЛЕВАТЫХ СУГЛИНКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНО И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ ДОБАВКАМИ

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена изучению влияния нанодисперсных частиц гидрозолей оксидов кремния и алюминия, а также высокодисперсных зольных отходов ТЭС-2 г. Казани на структурообразование Новониколаевской глины Татарстана. Исследовано действие наноразмерных гидрозолей, термоактивации глины на процесс седиментации частиц глины и золы в водной среде, а также структурообразование модифицированной нанозолями зологлиняной композиции при формировании материала в процессе обжига. По изменению прочности на сжатие и плотности образцов проанализирована зависимость модифицирования зологлиняной композиции от типа нанозолей и последовательности их добавки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанодисперсные частицы, гидрозолы оксидов кремния и алюминия, водные суспензии Новониколаевской глины и золы, структуры золей и осадков, прочность на сжатие, плотность.

I.A. Jenjurist – candidate of technical sciences, associate professor

Kazan State Power Engineering University

V.M. Saripova – post-graduate student

L.F. Mubarakshina – assistant

V.G. Khozin – doctor of technical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

PARTICULARITIES OF STRUCTURIZATION OF CERAMIC MASSES DUSTY LOAMS, MODIFIED NANO AND HIGH DISPERSED ALUMINUM SILICON ADDITIVES

ABSTRACT

Work is denote studying an influence of nanodispersed particles an hydrosol oxides silicon and aluminum, as well as high dispersed ashes waste WES-2 Kazan. On the structurization an Newnikolaevsk clay Tatarstan. Explored action nanodispersed hydrosols, termoaktive clay on the process an precipitate particles of clay and ashes in the water ambience, as well as structurization modified nanosol an ashes clay to compositions when shaping a material in the process burning. On changing toughness on the compression and density of samples is analyse dependency of modifying an ashes clay to compositions from the type an nanosol and sequence of their additive.

KEYWORDS: nanodispersed particles, hydrosol oxideses silicon and aluminum, water suspensions Newnikolaevsk clay and ashes, structures by ash and precipitation, toughness on compression, density.

Формование большинства керамических материалов, изделий производится из водно-глинистых пластичных масс различной влажности, как для литьевой, так и полусухой технологии. Зерновая структура керамического материала в обоих случаях формируется из водно-глинистых суспензий. В случае литьевой технологии весь объём изделия, а в случае полусухой технологии –

зерно порошка, получают из водно-глинистой суспензии (шликера). Реологические свойства и агрегационная устойчивость определяют технологические свойства шликеров и физико-механические показатели полученных из них изделий.

Переход системы от свободно-дисперсной к структурированной происходит при определенном соотношении в суспензии дисперсной фазы и дисперсионной среды [1-3], что в конечном итоге отражается на качестве отлитой из шликера заготовки и дисперсных параметрах получаемого пресс-порошка.

Технологические операции подготовки полуфабриката основаны на создании и сохранении в системе аккумулирующих структур, энергия которых будет использована на последующей стадии спекания материала. Формирование структуры керамического материала при спекании начинается от структуры полуфабриката [1].

Поведение глинистых минералов в водных суспензиях можно регулировать различными модифицирующими добавками, такими как: жидкое стекло, известь, сода и др. Влияние этих добавок отражается на ионообменных процессах, протекающих на поверхности частиц шликера и приводящих к изменению их состава и режимов технологических процессов. Вместе с этим добавки влияют на процесс спекания керамического материала, что часто является нежелательным явлением и требует дополнительной технологической обработки массы. Введение компонентов, влияющее на адсорбционное и ионообменное взаимодействие между твердым телом и раствором, может быть эффективно использовано для повышения свойств керамики. В этой связи актуальным становится использование нанотехнологий и наномодификаторов керамических масс. Поскольку синтез керамических материалов – весьма энергоемкий процесс, а твердофазные реакции образования основных кристаллических фаз керамических материалов из оксидов могут протекать при комнатной температуре, то в случае их инициирования при низкой температуре процесс будет сопровождаться большим выделением теплоты, что приводит к дальнейшему развитию этих реакций [1]. Учитывая высокую активность дисперсных частиц нано уровня, использование их в качестве модификаторов керамических масс представляется особенно перспективным.

В работе было исследовано влияние нанодисперсных частиц гидрозолей оксидов кремния и алюминия, а также высокодисперсных зольных отходов ТЭС-2 г. Казани на структурообразование Новониколаевской глины Татарстана.

Новониколаевская глина является типичным представителем запесоченных глин – суглинков Татарстана и средней полосы России. Химический состав Новониколаевской глины представлен в таблице 1, а гранулометрический состав имеет фракции: < 0,005 мм – 20-30 %, 0,005-0,05 мм – 60-70 %, 0,05-1 мм – 10-20 %. Глина среднечувствительная к сушке, неспекающаяся, число пластичности 8-12, огнеупорность 1350 °С.

Зола представляет собой порошок серого цвета, гранулометрический состав которой представлен в таблице 2. Минеральный состав золы состоит из 70 % стеклофазы и 15 % аморфизированного глинистого вещества, кварца, карбоната Ca, Mg, гематита, муллита [4].

Новониколаевская глина была использована в естественном (25 °С) и термоактивированном (нагрев 380 °С, выдержка 2 часа и резкое охлаждение в морозильной камере) состояниях. Глина была размолота и просеяна через сито с диаметром отверстий 1 мм.

В качестве высокодисперсной добавки использовали золу ТЭС-2 (г. Казань) состава, представленного в таблице 1.

Таблица 1

Сырье	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O	ппп
Новониколаевская глина	73-74	10-11	0,54	4,17	2,49	1,59	0,06	1,89	3,87
Зола ТЭС-2 (Казань)	48-52	19-24	0,6-0,7	4-6	3-6	2-4	0,2-0,7	1,3-2,3	8-19

Таблица 2

Фракция, мм	1	0,5	0,315	0,2	0,1	0,063	0,05	< 0,05
Содержание, %	1,7	2,5	3,4	6,7	28,7	12,8	23,9	13,3

В качестве нанодисперсных частиц были использованы кремнезоль (КЗ) с диаметром частиц 8 нм и рН 9,9, гидроалюмосоль (АЗ-1) со структурой кристаллита типа бемита размером 3,5-4 нм и рН 4. Нанозоли были синтезированы в ОАО «КазхимНИИ».

Золи оксида кремния представляют собой лиофильные коллоидные системы с наноразмерными частицами, как правило, сферической формы. Поверхность ядра коллоидной частицы, состоящего из диоксида кремния (SiO_2), покрыта силанольными группами SiOH , диссоциация которых обуславливает возникновение двойного электрического слоя и отрицательного заряда частиц золя. Наноразмерные гидрозолы оксида алюминия имеют ромбическую кристаллическую структуру бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$), образованную семью слоями γ -оксогидроксида алюминия. Высушенные на воздухе при температуре 25 °С золи бемита – ксерогели – могут быть вновь диспергированы при добавлении воды. Исследования структуры ксерогелей оксида алюминия и диспергированных в дистиллированной воде ксерогелей, проведенные методами порошковой дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния, показали, что частицы ксерогеля оксида алюминия имеют пластинчатую форму с толщиной 3,1-3,4 нм. Согласно теоретическим расчетам кристаллы бемита образованы семью слоями γ -оксогидроксида алюминия. Исследования выполнены в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова (г. Казань).

Из литературы известно [3, 6], что различие в структуре основных глинистых минералов (каолинита и монтмориллонита) связано с плотностью кристаллической решетки и расстоянием между закономерно повторяющимися группами ионов (плоскостями), которое для каолинита равно 0,72 нм, а у монтмориллонита в среднем 1,5 (0,95-1,9 нм). Наибольшие различия в активности двух минералов относят за счет координации иона алюминия в структуре: у каолинита – в шестой координации, а у монтмориллонита – в шестой и четвертой координации, которая термодинамически нестабильна и химически активна у монтмориллонита в естественном состоянии, а у каолинита после обезвоживания (термоактивации). Удаление основного количества воды из трехслойных минералов монтмориллонита вызывает меньшую, чем у двухслойных минералов каолиновой группы, аморфизацию в связи с малым количеством структурных гидроксидов [5]. Таким образом, глинообразующие минералы находятся в метастабильном кристаллическом состоянии, при котором кристаллическая решетка может меняться под действием различных факторов. Глины с высоким содержанием рентгеноаморфного вещества являются естественными наносистемами, а введение высокодисперсных частиц, например ВКВС, изменяет реологический тип системы и её седиментационную устойчивость [6].

Учитывая вышеприведенные данные, было важно проверить действие наноразмерных гидрозолей оксидов Al и Si, термоактивации глины на процесс седиментации частиц Новониколаевской глины и золы в водной среде, а также на последующие этапы структурообразования модифицированного материала в процессе обжига. Эти воздействия на сырьевую композицию должны отразиться на всех этапах технологии получения материала и его конечные свойства.

В литературе описаны варианты улучшения свойств керамических материалов в результате модификации структуры, например, высококонцентрированной керамической вяжущей суспензией (ВКВС) [6] и при введении дисперсных добавок зол и шлаков ТЭС [7], соблюдение особенностей технологии при получении материала из пылеватых суглинков [9].

Из таблицы 1 видно, что в состав Новониколаевской глины и золы входит повышенное количество кварца. Поэтому для сравнения поведения глины и золы в водной суспензии одновременно анализировали диатомит и молотый кварц в идентичных условиях.

На основе перечисленных выше веществ готовили 10 % водные суспензии в качестве базовых составов и суспензии с добавками 0,1 % (сверх 100 %) нанозолей КЗ и АЗ-1. Через 24 часа выстаивания в 100 мл стеклянных цилиндрах фиксировалось наличие золя и осадка.

После суточной выдержки суспензий на силикатные стекла были взяты пробы золы и осадков в изучаемых суспензиях. Изображение проб получено на оптическом поляризационном микроскопе Axioskop 40, увеличение в 500 раз (рис. 1).

Продукты седиментации в воде молотого кварца, диатомита с КЗ представлены на рис. 1. Через сутки выстаивания только в суспензии молотого кварца с КЗ наблюдалось образование стойкого золя, частицы которого, активированные при размоле и модифицированные КЗ, формируют структуру высокой дисперсности, дающую усадку на стекле и семейство вытянутых кристаллов размером 2-4 мкм в осадке (рис. 1). Диатомит показывает размытую структуру золя и осадка.

Результаты исследований показали, что Новониколаевская глина в естественном состоянии (25 °С) без добавок и с добавками нанозолей не показала образования стойкого золя. В термоактивированном состоянии Новониколаевская глина с КЗ показала золь, по структуре напоминающий диатомит с КЗ, а зола с АЗ-1 образует золь над осадком и имеет более крупные образования, напоминающие осадок диатомита с КЗ (рис. 1). Другими словами, глина в термоактивированном состоянии и зола, модифицированные нанозолями, имеют структуру, близкую модифицированному нано золями диатомиту, а не кварцу.

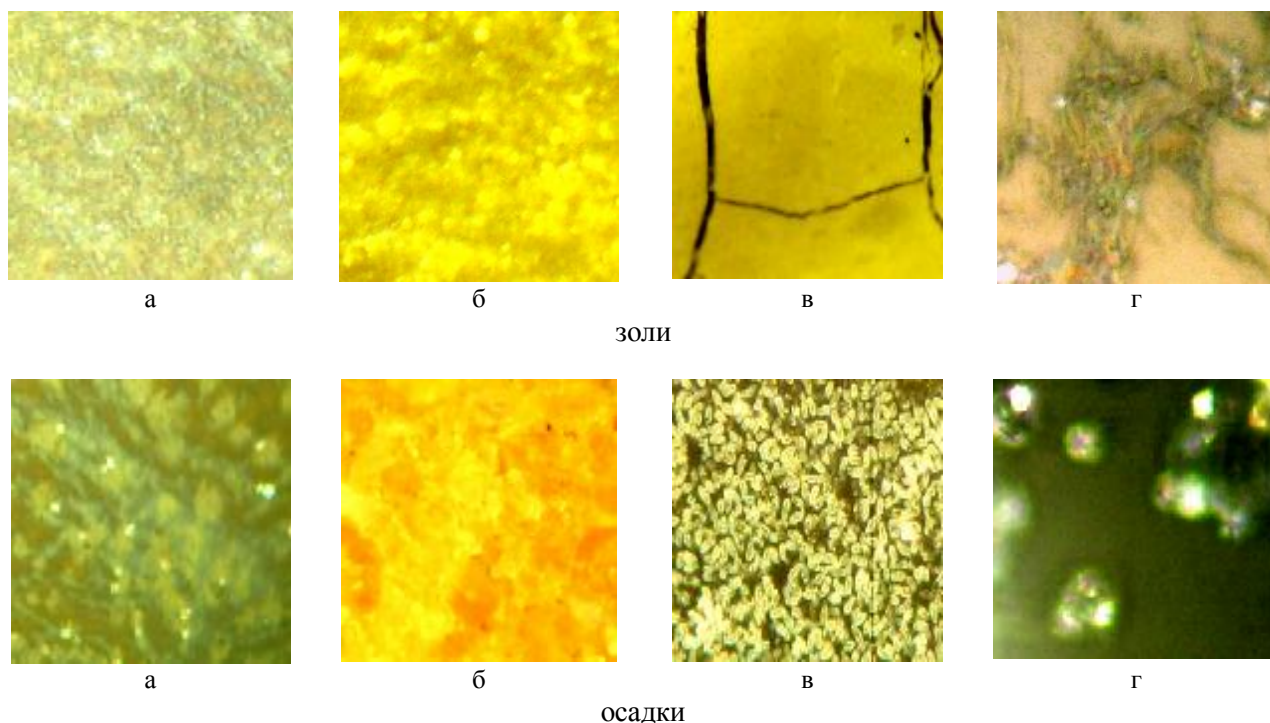


Рис. 1. Микроструктуры дисперсных фаз (золей и осадков) 10 % водных суспензий диатомита (а), Новониколаевской глины (б), молотого кварца (в) с добавкой 0,1 % кремнезоля (КЗ), (г) золи ТЭС-2 с добавкой 0,1 % АЗ-1. х 500. Свет отраженный

Зола ТЭС-2 без добавок и с добавкой КЗ дает неустойчивый золь, представляющий собой мелкодисперсную взвесь кристаллов размером 2-4 мкм.

Ранее было показано [7], что для состава массы на основе Новониколаевской глины наибольшая прочность образцов достигалась при прессовании порошка шихты, состоящей из 80 % глины и 20 % золи при влажности массы 19-20 %, давлении прессования 25 МПа, температуре обжига 1000 °С. Причем, только при 1000 °С наблюдалось увеличение прочности. В случае 950 °С и 1050 °С прочность снижалась. По этой технологии были получены образцы с различной комбинацией модифицирующих добавок.

Одновременно с образцами из порошков были отформованы образцы из 50 % шликеров, полученных на основе масс состава 80 % глины, 20 % золи и модифицированных различными комбинациями нанозолей.

Образцы, полученные прессованием порошков и шликерным литьем, после сушки до влажности 6-8 % обжигались при температуре 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Результаты испытаний образцов представлены на рис. 2.

Из графика рис. 2 видно, что уровень прочности и плотности образцов выше у всех масс, полученных по полусухой технологии. Это согласуется с высказанными ранее предположениями [9], что при прессовании порошков материал обладает наиболее совершенной кристаллизационной структурой. При этом графическая зависимость изменения прочности на сжатие и плотности образцов идентична для обеих технологий формования керамического материала.

Наилучшие показатели по прочности при меньшей плотности достигаются для обеих технологий при введении в массу последовательно КЗ, затем АЗ-1.

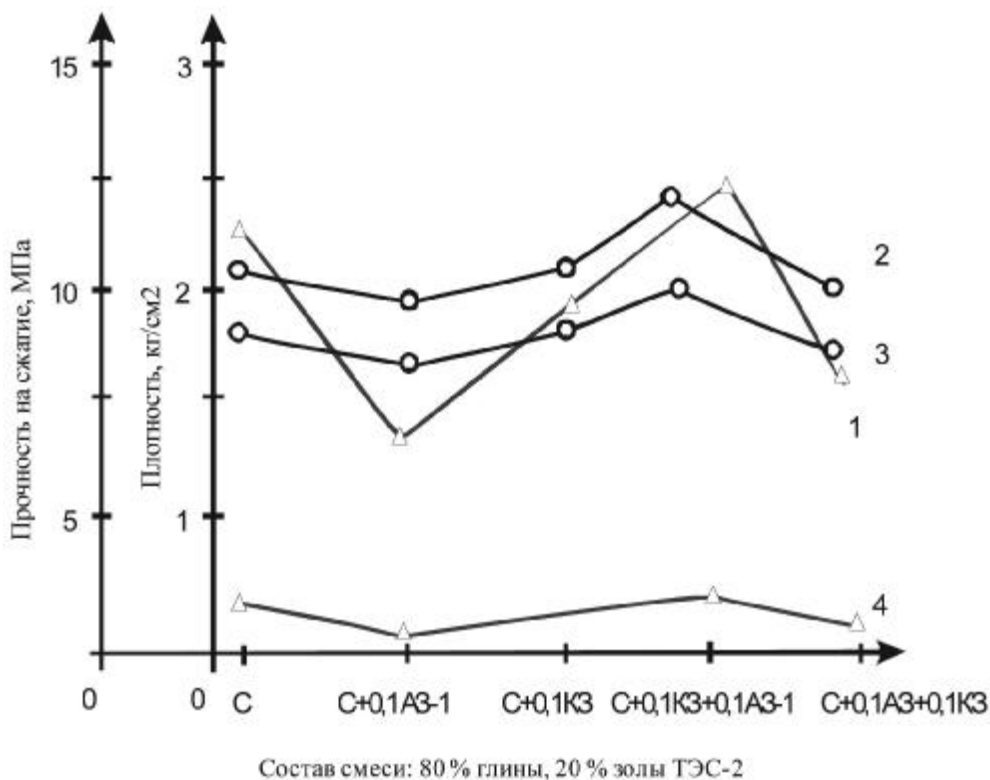


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие и плотности образцов от последовательной добавки нанозолей КЗ и АЗ-1, полученных из смесей 80 % Новониколаевской глины и 20 % золы ТЭС-2 по технологиям:

1, 4 – полусухое прессование, шликерное литье, где Δ – прочность (МПа); \circ – плотность (кг/см²)

Учитывая то, что глина и зола имеют в составе 50-70 % высокодисперсного кварца, то можно предположить формирование между зерновой связки, идентичной по структуре слоистым глинистым минералам. Причем, слоистые структуры глинистых минералов, прежде всего каолинита и монтмориллонита, состоят из параллельных слоев кремнекислородных тетраэдров и катионкислородных октаэдров. Расстояние между слоями для образующих глину минералов лежит в наноразмерном уровне [5]. Увеличение прочности для таких составов по механизму может быть идентично высококонцентрированным вяжущим суспензиям ВКВС [6].

Технологические свойства глин и формируемого из них сырца определяются взаимопревращениями коагуляционных структур, а свойства керамики – образующимися при обжиге кристаллизационными образованиями [7]. При переходе от пластического (шликерного) формования к полусухому предполагается различие в механизме формирования оптимальной коагуляционно-кристаллизационной структуры сырца, которая закрепляется при обжиге. При этом формирование связок, идентичных слоистой структуре природных глинистых минералов, особенно для низкосортных глин, должно оказывать влияние на конечную структуру спеченного при обжиге материала.

Повышение прочности при сжатии для образцов, полученных по полусухой технологии, объяснялось формированием при прессовании наиболее совершенной кристаллизационной структуры [7]. Кроме того, при быстром спекании, реализуемом в нашем случае, увеличивающаяся степень неравновесности процесса в этих условиях приводит к получению керамического черепка мелкокристаллической структуры, что проявляется в высокой прочности керамического материала [7]. Причем, зологлиняные дисперсные системы [7], к которым принадлежит исследуемое сырье, при повышении скорости нагревания сохраняют низкий коэффициент термического линейного расширения в области упруго-хрупкого состояния в диапазоне температур 500-900 °С, благодаря чему при скоростном обжиге не возникает разрушающих напряжений.

Введение в суглинок мелкодисперсной золы ТЭС и увеличение влажности формовочной смеси повышают пластические свойства массы, способствуют равномерному уплотнению сырца при прессовании. Это, в конечном итоге, приводит к повышению прочности материала.

Выводы

Проведенные исследования показали хорошие перспективы использования Новониколаевской глины и золы ТЭС, а также нанозолей для получения керамического материала хорошего качества. Современные технологии производства строительной керамики могут обеспечить высокое качество изделий из отходов и местного низкосортного сырья. Кроме того, показали, что нанозоли оксидов алюминия и кремния могут служить эффективными модификаторами структурообразования водных суспензий глиняных масс для получения необходимых характеристик керамических материалов. Использование наноразмерных гидрозолей оксидов кремния и алюминия в качестве модификаторов глин с повышенным содержанием кварца может приводить к улучшению прочностных характеристик обожженных изделий. Кроме этого, использование нанозолей, в отличие от принятых в шликерной технологии электролитов (жидком стекле, соде и др.), не вносит в массу в значительном количестве ионы щелочных металлов, которые существенно влияют на процессы спекания керамических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердов Г.И., Зырянова В.Н., Хританков В.Ф. Нанопроцессы в технологии строительных материалов // *Строительные материалы*, 2008, № 7. – С. 76-80.
2. Бакунов В.С., Беляков А.В. Технология керамики с позиции синергетики // *Стекло и керамика*, 2005, № 3. – С. 10-13.
3. Климош Ю.А., Левицкий И.А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавками электролитов // *Стекло и керамика*, 2004, № 11. – С. 19-22.
4. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Реологические свойства и критическая концентрация структурообразования суспензии каолина с комплексными добавками // *Стекло и керамика*, 2008, № 8. – С. 35-36.
5. Мчелов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1971. – 224 с.
6. Шаповалов Н.А., Строкова В.В. Оптимизация структуры наносистем на примере высококонцентрированной керамической вяжущей системы // *Строительные материалы*, 2006, № 8. – С. 248-249.
7. Железный П.Н., Женжурист И.А., Хозин В.Г. Керамические строительные материалы на основе местного сырья и отходов теплоэнергетики Татарстана // *Строительные материалы*, 2004, № 8. – С. 77-78.
8. Уайэтт О., Дью-Хьюз Д. Металлы, керамика, полимеры. – М.: Автоматиздат, 1979. – 578 с.
9. Женжурист И.А. Об особенностях формирования керамического черепка из пресс-порошков пылеватого суглинка // *Строительные материалы*, 2000, № 6. – С. 26-28.