

УДК 666.3

С.А. Терешин – соискатель

А.М. Коробков – доктор технических наук, профессор

E-mail: cetter@mail.ru

Казанский государственный технологический университет

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН И ДОБАВОК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние некондиционных металлических порошков на физико-механические характеристики керамики из легкоплавкой глины. Установлено, что в зависимости от количества добавки металлического порошка и температуры обжига опытных образцов увеличиваются прочностные характеристики в 1,5-2,5 раза, повышается плотность в 1,1-1,2 раза, снижается водопоглощение в 1,4-1,7 раза, по сравнению с образцами, изготовленными без добавок.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: легкоплавкая глина, металлические порошки, керамика, спекание, прочность, водопоглощение.

S.A. Tereshin – researcher

A.M. Korobkov – doctor of technical sciences, professor

Kazan State Technological University

PHASE TRANSFORMATIONS AT FORMATION OF CERAMICS ON THE BASIS OF FUSIBLE GLIN AND ADDITIVES OF METAL POWDERS

ABSTRACT

Influential of sub-standard metal powders on physicomachanical characteristics of ceramics from fusible clay was investigated. Established that depending on quantity of the additive of a metal powder and temperature of burning of pilots models, mechanical characteristics is raise in 1,5-2,5 reason, the density is raise in 1,1-1,2 reason, water absorption is lower in 1,4-1,7 reason in comparison with the samples made without additives.

Keywords: fusible clay, metal powders, ceramics, sintering, durability, water absorption.

В последние годы при устройстве тротуаров российских городов стали все шире использоваться мелкоштучные элементы мощения, преимущество которых перед асфальтобетонным покрытием заключается в удобстве укладки, долговечности и экологичности применяемого материала, архитектурной выразительности мощеного покрытия, достигаемой использованием разнообразных по цвету и форме изделий, его ремонтпригодности.

Представленные на отечественном рынке декоративные элементы для мощения тротуаров, газонных дорожек, площадок и т.д. изготовлены, в основном, из цементно-песчаных смесей различными способами формования (вибролитье, вибропрессование). Имея разнообразную форму и достаточно высокие физико-механические показатели, они обладают при этом существенным недостатком: недолговечностью в условиях эксплуатации достаточно агрессивной среды. В зимнее время это – соляные растворы, слабокислотные пленки от выхлопных газов, разносимые по дорогам на колесах автомобилей. В летнее время редкое покрытие выдерживает палящее солнце, да и дождевая вода давно не является дистиллированной. Применяемые в подобных изделиях красители также недолговечны.

Клинкерные керамические изделия отличаются от обычного кирпича, бетона, а тем более от цементно-песчаных изделий, не только ценой, но и качеством, которое подразумевает более длительный срок службы без ухудшения эксплуатационных характеристик [1].

Целью данной работы являлась разработка технологии клинкерной керамики на основе легкоплавких глин и добавок металлических порошков.

В качестве сырья использовалась глина Калининского месторождения, в качестве добавки использовались порошки магния (МПФ) и алюминиево-магниевого сплава (ПAM). Химический состав глины приведен в таблице 1.

Химический состав глинистого сырья

| Глина | Содержание оксидов, % | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-----------------|-------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | п.п.п | Сумма |
| Калининская | 69,7 | 13,54 | 0,75 | 6,44 | 1,87 | 1,85 | 0,53 | 2,01 | 0,05 | 2,54 | 100 |

Согласно классификации, глинистое сырье Калининского месторождения характеризуется как среднепластичное (П-18), среднечувствительное к сушке, легкоплавкое, неспекающееся. Исследуемая глина является тонкодисперсной, содержит значительное количество крупных фракций – до 23 % и относится к группе глин с высоким количеством красящих оксидов. Минеральный (фазовый) состав исходной «Калининской» глины (рис. 1 а) представлен монтмориллонитом (d=14,53; 4,48 Е), гидрослюдой (10,01 Е), 7-А минералом (7,17 Е), кварцем (4,26; 3,34 Е) и полевым шпатом (3,19; 3,24 Е).

Основные характеристики металлических порошков представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики металлических порошков

| Наименование порошка | Форма частиц | Насыпная плотность, кг/м ³ | Размеры частиц, мкм | Удельная поверхность, м ² /кг | Температура плавления, °С |
|-----------------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------|--|---------------------------|
| Магнийевый (МПФ) | стружка | 520 | 150-450 | 94 | 651 |
| Алюминиево-магнийевый (ПАМ) | многогранник | 990 | 50-140 | 130 | 463 |

Подготовку глины перед ее использованием проводили в соответствии с принятыми в керамической промышленности методиками. Порошки металлов добавлялись без предварительной подготовки [2]. Исходные смеси композиций с добавкой металла в количестве до 10 % подвергали гомогенизации и увлажнению до 6-7 %. Образцы в виде цилиндров изготавливали методом компрессионного формования. Отформованные образцы сушили до остаточной влажности 1-2 % и обжигали в силитовой печи в диапазоне температур от 900 до 1100 °С с шагом 100 °С по режиму: скорость подъема температуры 2-3 °С/мин. Выдержка образцов в печи при достижении необходимой температуры составляла 3 ч. Охлаждение образцов производилось медленно [3].

Определяли физико-механические характеристики керамики: водопоглощение, усадку, кажущуюся плотность, прочность на сжатие и изгиб. Фазовый состав исходных компонентов и образцов керамики определяли методом рентгенографического анализа. Дифрактограммы образцов получали на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker Axs) с геометрией Брега-Брентано в интервале углов 3-80° 2θ и скоростью вращения гониометра 1 °/мин.

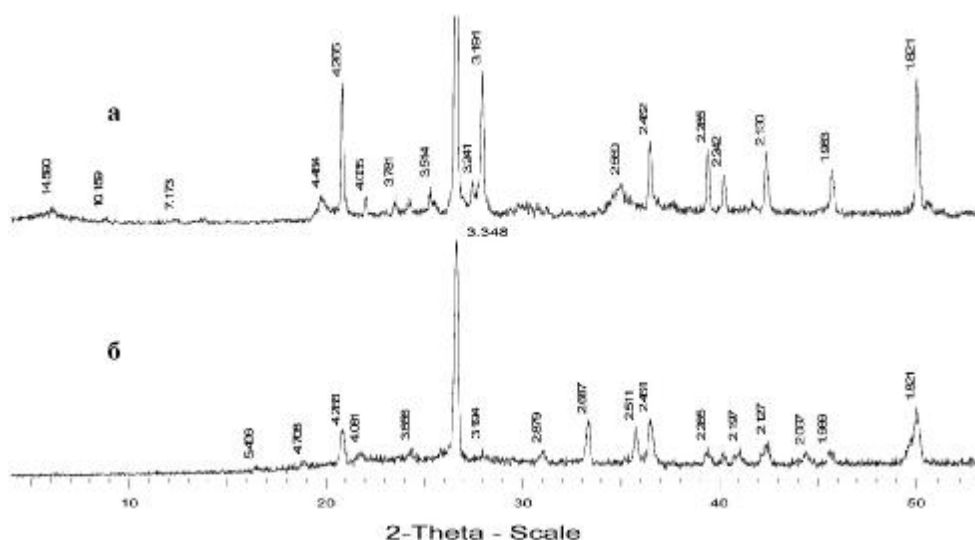


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм «Калининской» глины до (а) и после обжига (б) при температуре 1100 °С

По данным рентгенографического анализа установлено, что при обработке глины при температуре 1100 °С происходят фазовые изменения (рис. 1 б). Аморфизируется глинистая составляющая и частично – полевой шпат с одновременным образованием новых фаз: кристобалита – SiO_2 (на рентгенограмме $d=4,08$ Е), гематита – Fe_2O_3 (3,66; 2,68; 2,50 Е), шпинели – MgAl_2O_4 (2,88; 2,46 Е) и муллита – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (5,40; 3,42; 2,20 Е).

При нагреве состава глины с добавкой МПФ до 1100 °С (рис. 2 а) образуется также периклаз – MgO (2,10; 1,48 Е) и диопсид – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (3,02; 2,97; 2,59 Е). Добавка ПАМ (рис. 2 б) приводит к образованию диопсида и кордиерита – $\text{Mg}_{12}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (8,50; 4,89 Е) и регистрируется также некоторое количество периклаза.

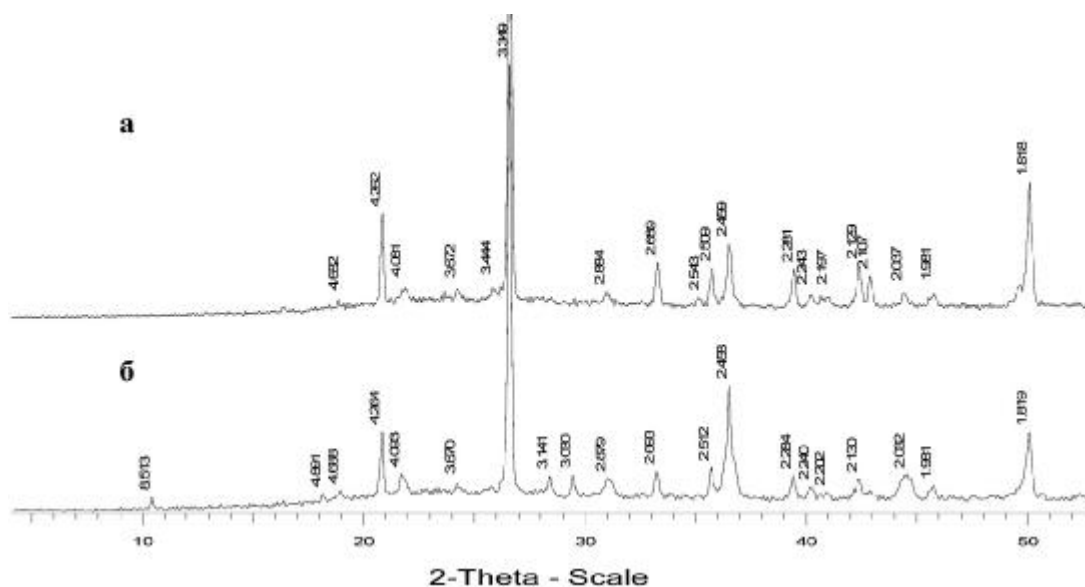


Рис. 2. Обзорные дифрактограммы образцов после обжига при 1100 °С.
Составы: а – глина с 5 % МПФ, б – глина с 10 % ПАМ

Результаты испытаний опытных образцов показали, что добавка металлических порошков в легкоплавкую глину Калининского месторождения приводит к увеличению прочностных характеристик. При всех температурах обжига прослеживается четкая зависимость увеличения прочности от количества вводимой добавки. Так, при введении в состав шихты алюминиево-магниевого порошка ПАМ лучшими прочностными характеристиками обладал образец с 5 % добавки (максимум при 1100 °С – 97,47 МПа), а при введении магниевого порошка МПФ – с 7 % добавки (максимум при 1100 °С – 91,44 МПа) (рис. 3).

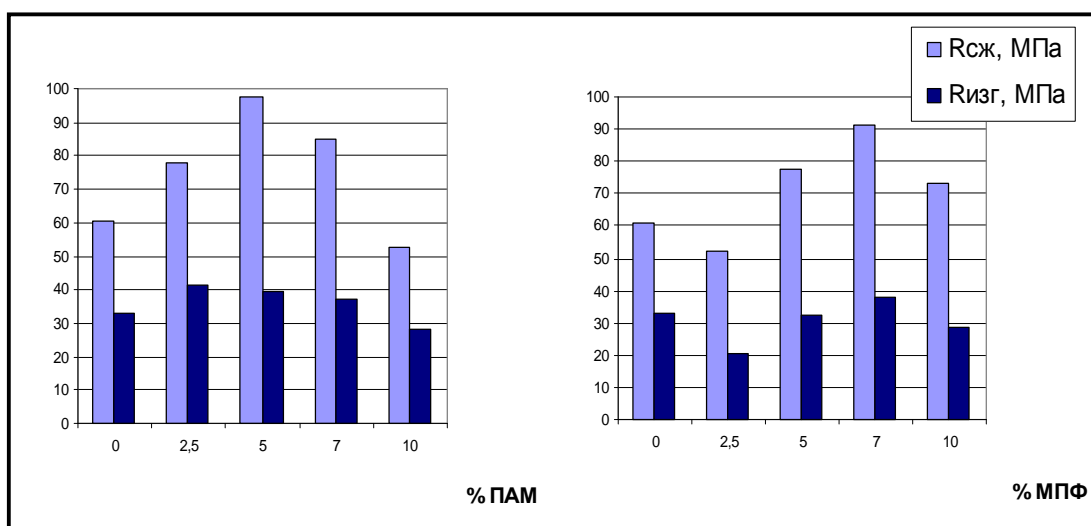


Рис. 3. Прочность образцов керамики на сжатие (Rсж) и изгиб (Rизг) при введении добавок.
Температура обжига 1100 °С

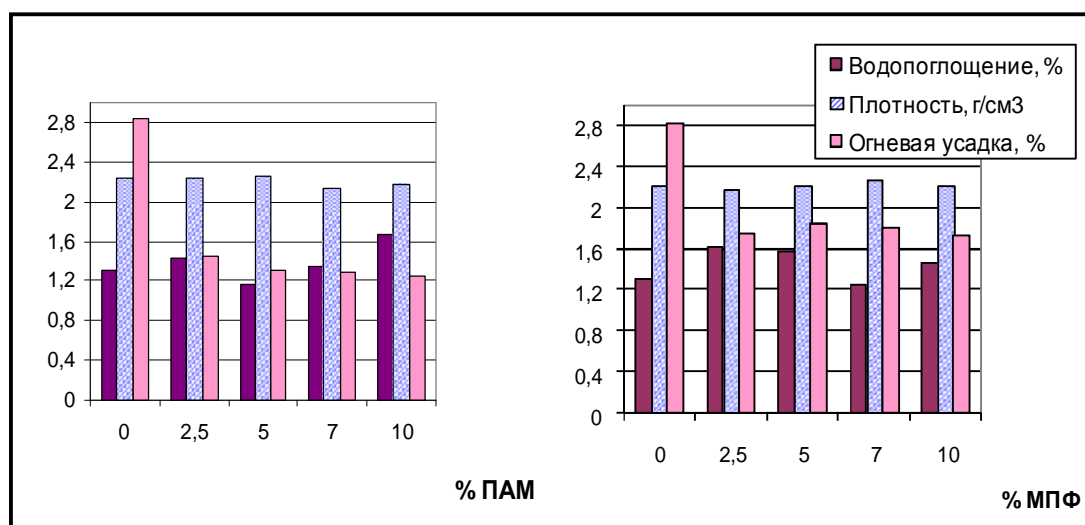


Рис. 4. Физико-механические характеристики образцов керамики при введении добавок. Температура обжига 1100 °С.

Установлено также, что предел прочности при сжатии образцов, обожженных до температуры 900 °С, составляет от 20 до 36 МПа (без добавок – 13 МПа), при изгибе – от 10 до 17 МПа (без добавок – 5 МПа). Для образцов, обожженных до температуры 1000 °С, предел прочности при сжатии составляет от 27 до 39 МПа (16 МПа), при изгибе – от 14 до 18 МПа (7 МПа). При дальнейшем увеличении температуры спекания до 1100 °С наблюдается более значительное увеличение прочностных характеристик опытных образцов. Так, предел прочности при сжатии составляет 77-97 МПа (60 МПа без добавок), а при изгибе 32-39 МПа (30 МПа без добавок).

Отмечено, что повышение температуры обжига заметно влияет на плотность керамического черепка (увеличивается до 2290 кг/м³ при 7 % МПФ) и водопоглощение (снижается до 1,25 % при 10 % ПАМ) (рис. 4). Применение добавок в сочетании с высокой температурой обжига (до 1100°С) позволяет получать износостойкие изделия (до 2,2 кг/м²) повышенной прочности, отвечающие требованиям Европейского стандарта, предъявляемым к клинкерной керамике. Образцы, изготовленные без добавок металлических порошков и спеченные при температуре 1100 °С, имеют оплавленные грани и стеклообразную пленку на поверхности, что не позволяет отнести их к кондиционным изделиям.

По результатам физико-механических испытаний был проведен анализ структуры некоторых образцов на фотометрическом комплексе ПОЛАМ-312. Были отобраны образцы, обожженные при температуре до 1100 °С, следующих составов: шлиф №1 – глина Калининская 100 %; шлиф № 2 – с добавкой 5 % ПАМ; шлиф № 3 – с добавкой 7% МПФ.

Влияние добавки металлического порошка на структуру опытных образцов представлено в таблице 3.

Таблица 3

Основные показатели изменения структуры опытных образцов

| Основные компоненты структуры | Исследованные составы | | |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Шлиф № 1 без добавки | Шлиф № 2 добавка 5 % ПАМ | Шлиф № 3 добавка 7 % МПФ |
| Спекшаяся масса | 55-57 | 52-55 | 40-45 |
| Псаммито-алевритовый материал | 30-32 | 32-34 | 38-40 |
| Стекловидное вещество | 5-7 | 12-14 | 15-17 |
| Поры | 5-7 | 1-2 | 3-5 |

В шлифе № 1 выделяются следующие основные компоненты: спекшаяся масса – 55-57 %, обломочный песчано-алевритовый материал – 30-32 %, стеклофаза – 5-7 %, полости (поры) – 5-7 %. Спекшаяся масса представляет собой окрашенное в красно-коричневый цвет криптокристаллическое минеральное вещество, в котором только при очень сильном увеличении можно наблюдать пятна спекшейся массы сильно ожелезненной (гематит, лимонит) и небольшие участки полупрозрачного стекловидного вещества. Примечательной особенностью стекловидного вещества является обилие в нем мельчайших газовых пузырьков.

В шлифе № 2 значительная часть керамики (52-55 %) приходится на спекшееся вещество, тогда как 32-34 % приходится на псаммит-алевритовый обломочный материал и, наконец, 12-14 % составляют выделения стекловидного вещества, поры – 1-2 %. Спекшаяся масса отличается значительной неоднородностью. В этом шлифе, как и в предыдущем, к зернам кварца приурочены выделения стекловидного вещества. Но есть и самостоятельные выделения стекловидного вещества, имеющие сложные очертания. Стекловидное вещество бесцветное, прозрачное. По распространенности оно несколько уступает сильно ожелезненной спекшейся массе.

Керамика шлифа № 3 существенно отличается от керамики, описанной в шлифах № 1 и 2. Керамика в описываемом шлифе сложена спекшимся веществом – 40-45 %, псаммит-алевритовым обломочным материалом – 38-40 %, выделениями стекловидного вещества – 15-17 %, порами – 3-5 %. Спекшаяся масса, представляющая в шлифе базис, в отличие от такого же базиса в ранее описанных шлифах, почти целиком состоит из сильно ожелезненного (гематит, лимонит) криптокристаллического вещества.

В нем, в отличие от ранее описанных шлифов, широко распространены мелкие (0,03-0,2 мм), почти идеальные круглые обособления стекловидного вещества. Оно совершенно прозрачно и содержит немногочисленные газовые пузырьки. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что добавка металлического порошка к легкоплавкой глине позволяет увеличить количество стеклофазы, выполняющей роль каркаса и придающей изделию более высокие физико-механические характеристики [4].

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность изготовления качественной клинкерной керамики на основе легкоплавкой глины с добавками металлических порошков, с достаточным уровнем физико-механических характеристик по полусухой технологии приготовления формовочной массы. Применение в качестве добавки порошкообразных металлов в количестве до 7 % позволяет улучшить спекание образцов за счет образования в керамике новых фаз и увеличить механические характеристики изделий в 1,5-2,5 раза, повысить плотность в 1,1-1,2 раза и снизить водопоглощение в 1,4-1,7 раза, по сравнению с образцами, изготовленными без добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кингери У.В. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.
2. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности высокоплотной технической керамики. Активность оксидных порошков при спекании // Стекло и керамика, 2008, № 11. – С. 21-25.
3. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 311 с.
4. Мустафин Н.Р., Ашмарин Г.Д. Клинкерная керамика на основе кремнеземистого сырья и техногенных отходов // Строительные материалы, 2006, № 1. – С. 32-33.