

*Д-р техн. наук М. І. Рищенко, канд. техн. наук Л. П. Шукіна,
канд. техн. наук Л. О. Міхеєнко, канд. техн. наук В. В. Цовма,
К. П. Вернигора
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Щільноспечена кераміка для виготовлення жаростійкого хіміко-лабораторного посуду

Вступ

Розвиток вітчизняної керамічної промисловості, зокрема виробництва керамічних матеріалів із щільноспеченою структурою, таких як, наприклад, хімічно стійкий фарфор, потребує широкого використання флюсуючої сировини. Практично доступною в Україні флюсуючою сировиною є такі кварц-польовошпатові породи, як сієніти, пегматити, граніти тощо, які складають більшість утворень Українського кристалічного щита [1]. Значні запаси кварц-польовошпатових порід в Україні і суттєвий вміст у них польовошпатової складової робить їх перспективною сировиною для технології щільноспеченої кераміки, зокрема жаростійкого хіміко-лабораторного посуду.

Сучасні вимоги до кварц-польовошпатової сировини, що використовується у виробництві хімічно стійкого фарфору, регламентує ГОСТ 15045—78 [2]. Цей стандарт поширюється на кварц-польовошпатові матеріали, які є продуктами збагачення гірських порід та призначені для виробництва санітарно-будівельної кераміки і низькотемпературного фарфору. Основним лімітуючим фактором при використанні кварц-польовошпатових порід у виробництві жаростійкої і хімічно стійкої кераміки є вміст у них оксиду заліза, який згідно з ГОСТ 23034—78 [3] не має перевищувати 0,2 мас. %. Вітчизняна кварц-польовошпатовою сировина зазвичай містить цей оксид у більшій кількості, що потребує її збагачення і відповідним чином підвищує собівартість продукції. Тому дослідження, спрямовані на визначення технологічних властивостей некондиційних кварц-польовошпатових порід і можливості їх використання у технології жаростійкої хімічно стійкої кераміки, є актуальними і сприятимуть вирішенню проблеми забезпечення керамічних підприємств України недефіцитною флюсуючою сировиною.

Експериментальна частина

Для проведення досліджень були використані природні сировинні матеріали вітчизняних родовищ: глина марки «Екстра» Андріївського родовища Донецької області, пірофілітвмісний матеріал (ОВ-1) Овруцького родовища Житомирської області, граніти Мирного, Донського та Тельманівського родовищ Донецької області, каолін Просянівського родовища Дніпропетровської області. Хімічний аналіз сировинних матеріалів, проведений згідно з ГОСТ 21216.12—81, показав, що дослідні граніти є некондиційною сировиною за вмістом у цих породах зavelикої кількості оксиду заліза Fe_2O_3 . Так, кількість Fe_2O_3 у граніті мирному становить 2,41 мас.%, у гранітах донському та тельманівському — 5,67 і 8,44 мас. % відповідно.

На першому етапі роботи проведена теоретична та практична оцінка флюсуючої здатності гранітних порід. Було розглянуто плавкість гранітів з позицій їх хімічного складу з використанням таких розрахункових показників, як калієвий модуль, співвідношення умовно легкоплавких оксидів до тугоплавких (у якому Fe_2O_3 віднесено до плавнів) та температура ліквідусу гранітів за діаграмою мінералів Шерера. Означені показники плавкості дослідних гранітів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Розрахункові кількісні характеристики плавкості гранітів

Вид граніту	Калієвий модуль K_2O / Na_2O	$\frac{\Sigma(RO, R_2O, Fe_2O_3)}{\Sigma(SiO_2, Al_2O_3)}$	Температура ліквідусу за діаграмою Шерера, °C
Мирний	1,77	0,14	1090
Донський	1,65	0,20	1060
Тельманівський	1,00	0,24	1050

Калієвий модуль свідчить про кращу плавкість тельманівського граніту, який має найменше значення цього показника. Значення оксидного співвідношення для цього граніту становить 0,24. Краща флюсуюча дія тельманівського граніту підтверджується також його найнижчою температурою ліквідусу (1050 °C), визначеною за положенням точок мінеральних складів гранітів на діаграмі Шерера (потрійна діаграма мінералів «альбіт—мікроклін—кварц») [4]. Практична оцінка плавкості гранітів, проведена шляхом випалу сформованих з них зразків у формі циліндриків за температури 1200 °C, підтвердила теоретичні дані.

Проведений рентгенофазовий аналіз вогневих проб гранітів показав, що їх фазовий склад представлений кварцем (лише в одному випадку у формі кристобаліту), гематитом у α -формі та склофазою в різних кількостях. Проведено експериментальне визначення кислотостійкості усіх трьох вогневих проб до дії 20,4 % розчину HCl. Матеріал вогневих проб гранітів має такі значення кислотостійкості (за втратою маси зразків, %): мирний — 99,8, донський — 98,9, тельманівський — 98,48. Із цих результатів виходить, що саме продукт випалу тельманівського граніту має порівняно меншу стійкість до дії кислоти, що пояснюється його фазовим складом, а саме — більшою кількістю склофазы та гематиту як найменш хімічно стійких фаз [5].

Під час проектування складів керамічних мас виходили з літературних даних щодо типових складів мас для виробництва тонкозернистої кислотостійкої кераміки з щільноспеченою структурою [6]. До уваги також брали результати досліджень лабораторії функціональної кераміки і захисних композиційних покриттів НТУ «ХПІ» щодо використання пірофілітів українських родовищ у технології технічного фарфору, які довели їх перспективність [7].

Особливістю розроблених шихтових складів є те, що вміст у них глинистого компоненту є постійним (45 мас. %), а взаємозаміні підлягають пірофіліт і кварц-польовошпатові матеріали. Пірофіліт був прийнятий як алюмосилікатний матеріал, який має сприяти утворенню муліту під час випалу. Також пірофіліт підвищує хімічну стійкість та механічну міцність виробів [8]. На рис. 1 наведено фігуративні точки шихтових складів мас (1 — узагальнена точка для мас, що містять 10 % гранітів, 2 — для мас з 20 % гранітів), за положенням яких можна прогнозувати, що для отримання кераміки з щільним черепком більш придатні маси другого типу, що містять 20 % гранітів.

Для визначення придатності розроблених сировинних композицій для виробництва щільноспеченої хімічно стійкої кераміки були визначені такі кількісні показники, як коефіцієнт кислотності, що визначається як відношення еквівалентів кислот до еквівалентів лугів (для керамічних мас такого типу не буває більше 2), і відношення $R_2O_3 / (R_2O + RO)$, що характеризує деформаційну стійкість напівфабрикатів (для щільноспеченої алюмосилікатної кераміки зазвичай дорівнює 2—5) [6]. Значення коефіцієнтів кислотності розроблених композицій практично однакові і відповідають масам, що використовуються для таких матеріалів (1,1—1,3). Значення співвідношення $R_2O_3 / (R_2O + RO)$,

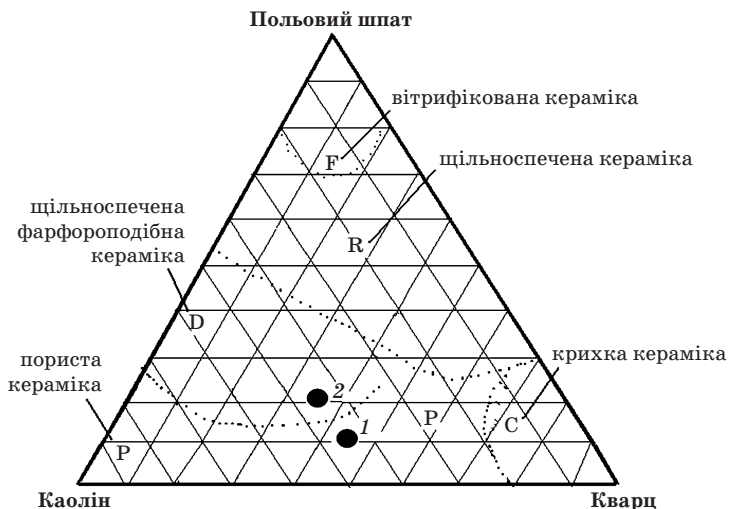


Рис. 1. Положення точок шихтових складів у потрійній системі «каолін — польовий шпат — кварц»

які для мас 2-го типу знаходяться в межах 4,37—4,89, характеризують їх як такі, що не схильні до деформації під час випалу. Для мас першого типу ці значення дещо вищі за необхідні (перевищують 5), що дозволяє припустити їх гіршу спіклівість.

Результати та їх обговорення

Властивості керамічних матеріалів значною мірою залежать від їх фазового складу, визначення якого для матеріалів представляє інтерес з точки зору прогнозування їх хімічної стійкості. Фазовий склад матеріалів, що був розрахований за відомою методикою [9], свідчить про можливість синтезу в матеріалах таких фаз, як муліт, анортит і кордієрит. Про ймовірність їх утворення свідчать і проведені термодинамічні розрахунки для реакцій синтезу муліту, анортиту і кордієриту. Причому ймовірність утворення муліту порівняно з двома останніми фазами значно більша і зростає відповідно до збільшення температури (рис. 2).

Виходячи з розрахункових даних про фазовий склад матеріалів, зокрема вмісту в них склофази, для отримання щільноспечених матеріалів за температури 1200 °С було прийнято склади М2, Д2, Т2, що містять по 20 мас. % мирного, донського і тельманівського граніту відповідно, 10 мас. % глини, 35 мас. % каоліну і 35 мас. % пірофілітового матеріалу. Для порівняння

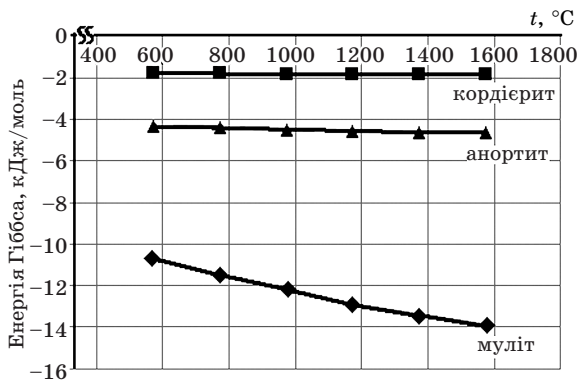


Рис. 2. Температурна залежність енергії Гіббса для реакцій утворення кристалічних фаз у керамічному матеріалі

було також взято склад Т1, в якому кількість граніту зменшена на 10 % за рахунок пірофіліту.

Для бездефектних керамічних зразків було досліджено їх нормативні технічні характеристики згідно з ГОСТ 9147—80. У систематизованому вигляді властивості зразків, визначені як середньоарифметичне значення трьох паралельних вимірювань, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Технічні властивості керамічних матеріалів

Властивості	Значення властивостей для зразків, отриманих з розроблених мас			
	М2	Д2	Т1	Т2
Сталість маси при прожарюванні за температури 1000 °С, мг/10 г	0,007	0,020	0,008	0,002
Термічна стійкість	Відсутні тріщини та сколи при охолодженні на повітрі після нагрівання за температури 1200 °С			
Стійкість до раптових змін температур	Відсутні тріщини та відколи при охолодженні у воді від температури 250 °С			
Водопоглинання, %	10,3	9,0	11,2	7,2
Кислотостійкість (20,4 % розчин HCl), %	99,4	99,3	99,1	99,3
Лугостійкість (10 % розчин Na ₂ CO ₃), %	98,2	98,9	99,0	99,1

Як можна побачити з даних табл. 2, усі зразки характеризуються майже однаковим і високим рівнем термічної і хімічної стійкості. Вони також є стійкими до раптових змін температур і майже не втрачають маси при прожарюванні (останній показник за нормою має становити не більше 0,09 мг на 10 г виробів [10]). Але, як можна побачити з даних табл. 2, жоден із зразків не до-

сяг рівня водопоглинання, необхідного для щільноспеченої кераміки ($\approx 1\%$), що потребує коригування складів керамічних мас.

Для усіх отриманих керамічних зразків було проведено дослідження їх фазового складу методом РФА, за результатами якого встановлено, що фазовий склад представлений майже одним і тим самим набором кристалічних фаз. В усіх зразках присутній SiO_2 у формі кварцу і кристобаліту, ідентифікований муліт у значних кількостях. Виняток становить зразок матеріалу складу *M2*, в якому додатково ідентифікуються польові шпати у незначній кількості. Слід зауважити, що рефлекси гематиту можуть накладатися на окремі рефлекси муліту. Це стосується, наприклад, рефлексу муліту з міжплощинною відстанню $d = 0,2696$ нм, на який може бути накладений дифракційний пік гематиту з $d = 0,2693$ нм. Це не дає можливості стверджувати про присутність або відсутність гематиту однозначно. Але, враховуючи наявність гематиту в матеріалах вогневих проб гранітів, логічно припустити присутність цієї фази і в дослідних матеріалах.

Як це робилося для вогневих проб гранітів, за отриманими рентгенограмами було розраховано кількісний фазовий склад матеріалів, який показав, що найбільшим вмістом у всіх зразках характеризується мулітова фаза. У максимальній кількості ця фаза міститься в зразках складів *T1* (42,5 %) і *T2* (40,3 %). Для цих же зразків характерний і порівняно більший вміст склофази (18,9 і 21,3 % відповідно). Можна припустити, що кращий синтез муліту в матеріалах означених складів пов'язаний з тим, що вони при випалі містять більшу кількість розплаву, з якого зазвичай кристалізується вторинний муліт. А це, у свою чергу, пов'язано з кращою плавкістю тельманівського граніту.

Високий сумарний вміст у матеріалах муліту і SiO_2 (від 35,9 до 40,3 % муліту і від 36,1 до 45,2 % SiO_2) свідчить про їх визначальну роль у формуванні рівня технічних властивостей керамічних матеріалів. Стійкість муліту до дії кислот і лугів забезпечує високу хімічну стійкість розробленої кераміки. Високі показники термічної стійкості зразків та їх стійкості до раптових змін температур пояснюються наближеністю один до одного значень температурних коефіцієнтів лінійного розширення основних кристалічних фаз матеріалів. Водопоглинання керамічних матеріалів корелює з вмістом у них скловидної фази.

Для забезпечення водопоглинання керамічних матеріалів на рівні значень, необхідних для щільноспеченої кераміки ($\approx 1\%$), ефективним технологічним прийомом могло б стати підвищення температури випалу, наприклад, до 1250°C . Але, зва-

жаючи на те, що це призведе до збільшення енерговитрат, альтернативним прийомом може стати коригування шихтових складів мас у бік збільшення в них кількості гранітів за рахунок зменшення кількості пірофіліту. Ці прийоми були апробовані на базовому складі $T2$ і встановлено їх різну ефективність. Так, отримані за температури 1250°C зразки складу $T2$ мали водопоглинання $2,4\%$, що вказує на необхідність використання ще більшої температури випалу. Натомість, зразки, що їх отримано на базі скоригованого складу $T2'$ (30% граніту, 25% пірофіліту, 10% глини, 35% каоліну), випалені за температури 1200°C , мали водопоглинання $1,2\%$, що є достатнім для матеріалів, які розробляються. Випробовування отриманих зразків на хімічну стійкість показали їх високу витривалість по відношенню до дії кислот і лугів (на рівні 99%). Вони також показали високий рівень термічних властивостей матеріалів (стійкості до раптових змін температур, термічної стійкості, сталості маси при прожарюванні).

Таким чином, для отримання жаростійких щільноспечених керамічних матеріалів для виготовлення хіміко-лабораторного посуду з водопоглинанням на рівні 1% можна рекомендувати склади мас, що містять 45% глинистого компонента, 25% пірофіліту і 30% дослідних гранітних порід. Той факт, що при використанні тельманівського граніту з найбільшим вмістом Fe_2O_3 ($8,44$ мас. %) отримано матеріали з високим рівнем хімічної стійкості, дозволяє нам рекомендувати до використання й інші замітники польових шпатів з меншим вмістом Fe_2O_3 — граніт мирний ($2,41$ мас. % Fe_2O_3) і граніт донський ($5,67$ мас. % Fe_2O_3). Такий шихтовий склад сировинних композицій забезпечує формування керамічних матеріалів за температури випалу 1200°C з нормативними технічними властивостями.

Висновки

У результаті проведених комплексних досліджень розроблено склади керамічних мас для отримання жаростійкого хіміко-лабораторного посуду, особливістю яких є те, що вони у встановлених кількостях містять некондиційну кварц-польовошпатову сировину у вигляді гранітів з високим вмістом Fe_2O_3 і пірофіліт як алюмосилікатний матеріал, який має сприяти утворенню під час випалу хімічно стійкої фази муліту.

За технологією шлікерного лиття виготовлено лабораторні зразки, які після випалу за температури 1200°C характеризуються наступними властивостями: водопоглинанням $1,2\%$, кис-

лотостійкістю по відношенню до 20,4 % розчину HCl — 99,3 %, лугостійкістю по відношенню до 10 % розчину Na₂CO₃ — 99,1 %, нормативними значеннями термічної стійкості, стійкості до раптових змін температур і сталості маси при прожарюванні.

Комплексний аналіз властивостей отриманих матеріалів дозволив обрати як оптимальну сировинну композицію суміш, яка складається із глини андріївської (10 мас. %), каоліну просянівського (35 мас. %), пірофілітового матеріалу овруцького (ОВ-1) (25 мас. %) і граніту тельманівського (30 мас. %).

Проведені дослідження довели перспективність використання некондиційних вітчизняних заміників польових шпатів, а саме гранітів різних родовищ Донецької області з високим вмістом оксиду заліза, у технології щільноспечених керамічних матеріалів для виготовлення жаростійкого хіміко-лабораторного посуду з температурою експлуатації не менше 1000 °С.

Бібліографічний список

1. Федоренко О. Ю. Щільноспечена кераміка поліфункціонального призначення з пониженою температурою синтезу: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.11 / Федоренко Олена Юріївна. — Х., 2012. — 541 с.

2. Материалы кварц-полевошпатовые для строительной керамики. Технические условия: ГОСТ 15045—78. — [Введен 1979-01-01]. — М. : ИПК Издательство стандартов, 1999. — 4 с. — (Межгосударственный стандарт).

3. Материалы полевошпатовые и кварц-полевошпатовые. Типы, марки, основные параметры: ГОСТ 23034—78. — [Введ. 1978-03-28]. — М. : Гос. ком. СССР по стандартизации, 1978. — 15 с. — (Государственный стандарт СССР).

4. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 2. Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования / под ред. Чухрова В. Ф., Лапина В. В., Овсянниковой Н. И. — М. : Наука, 1974. — 490 с.

5. Черняк Л. П. Розвиток виробництва хімічно стійкої кераміки / Л. П. Черняк // Строительные материалы и изделия. — 2004. — № 4. — С. 13—16.

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

7. Розширення сировинної бази виробництва кислотостійкої кераміки / О. Ю. Федоренко, М. І. Рищенко, Л. С. Коц [та ін.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — 2013. — № 113 — С. 171—178.

8. Бабич В. Ф. Химическое оборудование из керамики / В. Ф. Бабич, К. П. Белоус. — М. : Машиностроение, 1987. — 224 с.

9. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб. у 2 ч. Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ / [Федоренко О. Ю., Пітак Я. М., Рищенко М. І. та ін.]; за ред. М. І. Рищенка. — [Ч. 2] — Х. : НТУ «ХПІ», 2013. — 326 с.

10. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия: ГОСТ 9147—80. — [Введен от 1982-01-01]. — М. : Стандартиформ, 2011. — 19 с. — (Межгосударственный стандарт).

Рецензент к. т. н. Хончик І. В.