

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ВИПАЛЮВАННІ СИСТЕМ “ВОГНЕСТІЙКА ГЛИНА – ШЛАК ФЕРОНІКЕЛЮ”

Аналіз літературних даних дозволяє констатувати, що для кислото-стійкої кераміки на основі вогнестійких глин основними кристалічними фазами, як муліт, α -кварц, кристобаліт. Причому, кислотостійкість кераміки визначається ступенем мулітизації та досконалістю структури муліту.

Крім того встановлено, що використання шлаків які містять сполуки оксидів заліза, знижують температуру спікання. При цьому відзначено зменшення у черепку кількості муліту, що призводиться до зниження кислотостійкості.

В зв'язку з цим виникає необхідність глибоких фізико-хімічних досліджень систем, які складаються із вогнетривкої глини та шлаків кольорової металургії, що містять оксиди заліза. Мета цих досліджень – встановлення можливості використання цих шлаків у виробництві керамічних матеріалів та виробів.

В наших модельних дослідженнях використана глина з питомою поверхнею $S_{\text{пит}}=1300 \text{ м}^2/\text{кг}$ та Побужський гранульований шлак з $S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$, хімічний склад яких такий (% від маси): глина: $\text{SiO}_2 - 54,40$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 32,30$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,10$; $\text{CaO} - 1,60$; $\text{MgO} - 0,60$; $\text{SO}_3 - 0,28$; $\text{R}_2\text{O} - 1,10$; шлак: $\text{SiO}_2 - 51,95$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,55$; $\text{FeO} - 11,55$; $\text{CaO} - 22,85$; $\text{MgO} - 6,55$; $\text{MnO} - 0,10$; $\text{SO}_3 - 0,10$.

Час ізотермічної витримки зразків при різних температурах випалювання складав 1 годину.

Для фізико-хімічних досліджень використовували хімічний аналіз, напівкількісний рентгено-фазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), мас-спектроскопію, метод електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР), метод інфрачервоного поглинання (ІЧ-спектроскопія).

На основі попередніх досліджень температурний інтервал випалювання було визначено в межах $1073...1473\text{K}$.

Згідно з результатами РФА основними кристалічними фазами в термооброблених композиціях є α -кварц, кристобаліт, геденбергіт,

анортит, муліт, гематит. Вміст даних фаз залежить як від температури випалювання, так і складу композицій (рис. 1, 2).

1, відн. од.

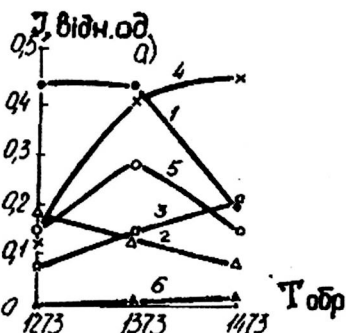
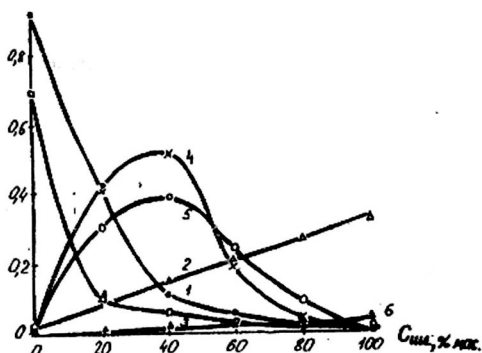


Рис. 1. Зміна вмісту фаз – кварцу (1), геденбергіту (2), муліту (3), анортиту (4), кристобаліту (5) і гематиту (6) в системі «вогнетривка глина – гранульований шлак феронікелю №1 за даними РФА в залежності від: а – вмісту шлаку ($C_{шл}$), при $T_{\text{вип}} = 1373 \text{ K}$; б – температури випалювання системи ($T_{\text{вип}}$) /склад системи % по масі: шлак – 20, глина – 80; (час випалювання вип. = 4 год)

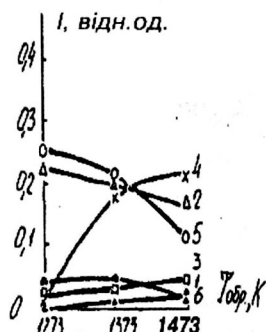
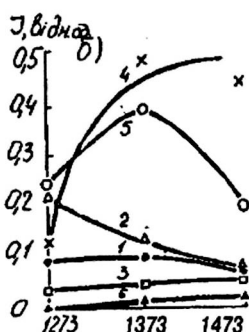
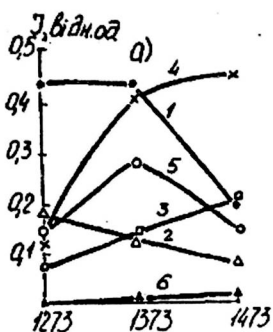


Рис. 2. Залежність мінерального складу композицій «шлак-вогнестійка глина» від температури випалювання: кварцу (1), геденбергіту (2), муліту (3), анортиту (4), кристобаліту (5), гематиту (6) для сумішей 20% мас. шлаку № 1+80% мас. глини (а); 40% мас. шлаку № 1+60% мас. глини (б); 60% мас. шлаку № 1+40% мас. глини (в). обр. = 1 год.

Як видно з рис. 1, із збільшенням $T_{обр}$ зростає вміст муліту, анортиту і гематиту, істотно зменшується вміст а-кварцу і незначно – геденбергіту.

При збільшенні часу ізотермічної витримки при випалюванні до 4...6 годин у композиціях з високим вмістом глини (більше 80% від маси) вміст муліту підвищується, а з низьким вмістом глини (менше 40% від маси) – зменшується. Цей результат можна пояснити ефектом розчинення муліту в склофазі [1, 2, 3], який виявляється значно більшим при використанні двокомпонентних композицій “глина-шлак”.

Присутність анортиту вказує на те, що при температурній обробці досліджуваної суміші формуються системи – аналоги спеціально введеним плавням (польовим шпатам).

Як видно з рис. 2 а, при введенні шлаку в композиції спостерігається зменшення вмісту а-кварцу і муліту, яке має нелінійний характер. Вміст анортиту і кристобаліту спочатку зростає, досягаючи максимального значення при концентрації шлаку $C_{шл} = 40...45\%$ від маси, а далі зменшується. Причому, при зміні $C_{шл}$ в межах 0...20% і 60...100%, присутня лише незначна кількість анортиту. Із зростанням концентрації шлаку в системі кількість геденбергіту збільшується за лінійним законом. Відзначимо, що аж до $C_{шл} = 40\%$ спостерігається тільки геденбергіт складу $Ca(Fe, Mg)Si_2O_6$. При підвищенні вмісту шлаку №1 збільшується і вміст гематиту.

Різке зменшення вмісту муліту в черепку при введенні шлаку можна пояснити зменшенням вмісту в системі оксидів алюмінію.

Складний характер зміни вмісту а-кварцу, кристобаліту і анортиту визначається взаємодією в присутності рідкої фази оксидів кремнію, алюмінію і кальцію як глини, так і шлаку.

Характер зміни вмісту геденбергіту при збільшенні концентрації шлаку в системі вказує на те, що в його синтезі беруть участь, головним чином, оксиди кальцію, заліза, магнію, кремнію, які входять до складу шлаку.

Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують характер зміни вмісту α -кварцу і анортиту, встановлений РФА (рис. 2 б).

В термооброблених системах спектр ЕПР представлено широкою асиметричною резонансною лінією, інтенсивність, g-фактор і ширина якої ΔB залежать від температури випалювання і вмісту шлаків (рис. 3). Виходячи зі значень g-фактору і ΔB , резонансну лінію можна віднести до іонів Fe^{3+} , зв'язаних в гематит. На рис. 4 крива 1 відображає перебудову в системі Fe_2O_3-FeO , а криві 2, 3 – в анортиті, склофазі і геденбергіті.

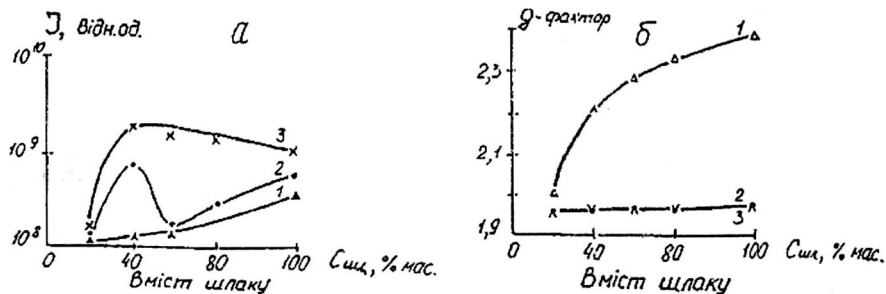


Рис. 3. Зміна інтенсивності (а) і Q - фактору (б) резонансного сигналу в залежності від вмісту шлаку в системах “вогнестійка глина-шлак феронікелю № 1”. 1 – Тобр.=1273К, 2 – 1373К, 3 – 1473К. ω обр.=1 год

Дослідження композицій “вогнестійка глина-шлак феронікелю” показали, що в області 1273...1473К і при малій тривалості ізо-термічної витримки ($t_{обр}=1$ година) при концентрації шлаку № 1 $C_{шл}=20...30\%$ від маси формується система, що містить в достатній кількості а-кварц, муліт і склофазу, в склад якої входять оксиди Ca, Al, Si. Зі склофазу викристалізовується і геденбергіт, а також в незначній кількості анортит. При $C_{шл} > 70\%$ від маси основною кристалічною фазою є геденбергіт при незначній кількості кристобаліту, муліту і анортиту. Відзначимо великі усадки (втрати маси) і складність збереження форми плиток через існування рідкого розплаву, який в основному формується шлаком, що не дозволяє отримати кислотостійкі матеріали необхідної якості і вимагає застосування заповнювачів.

Аналіз наведеної інформації дозволяє зробити такі узагальнення:

1. При вивченні процесів фазоутворення при термообробці системи “вогнестійка глина-шлак феронікелю” в інтервалі температур 1273...1473К встановлено, що крім а-кварцу, кристобаліту, муліту, геденбергіту з’являються некислотостійкі гематит і анортит. При цьому значна кількість останнього утворюється при вмісті шлаків в системі в кількості 30...70% від маси двокомпонентної системи.

2. При збільшенні в складі шлаків оксидів заліза після випалювання системи в зразках збільшується кількість геденбергіту і гематиту, і зменшується – муліту.

3. При підвищенні температури випалювання в інтервалі 1273...1423К вміст муліту, анортиту і гематиту в зразках підвищується, а геденбергіту – зменшується.

Література

1. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1975 – 240 с.
2. Информационные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А. Г. Власова, В. А. Флоринской – Ленинград: Химия, 1972. – 303 с.
3. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. – М.: Стройиздат, 1964. – 182 с.