



УДК 666.291.3

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИЙМАГНИЕВЫХ СИЛИКАТОВ

БОРКОЕВ Б.М.,

Кыргызско - Турецкий Университет «Манас», Бишкек, Кыргызская Республика

E-mail: bakutb2008@rambler.ru

CERAMIC BASED ON NATURAL CALCIUM - MAGNESIUM SILICATES

Borkoev B.M

The Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyz Republic

E-mail: bakutb2008@rambler.ru

Аннотация

В работе рассматриваются результаты исследования свойств керамики на основе талька, волластонита и серицита. Приведены рекомендации по выбору сырья, составу масс и технологии производства керамических материалов.

Прогресс в производстве новых керамических материалов определяется достижениями фундаментальных и прикладных наук, а также готовностью промышленности к их внедрению, что особенно актуально сегодня, так как современное материаловедение отвечает тенденциям конструирования материалов в соответствии с самыми смелыми требованиями разработчиков новой техники. В последние годы во всем мире происходит стремительное развитие исследований и разработок по использованию тонкой керамики, создание промышленного производства широкой номенклатуры керамических композитов и материалов, конкурентоспособных на мировом рынке.

В Кыргызской Республике имеется ряд месторождений ценного керамического сырья – волластонита, тальцитов, серицитовых сланцев, фарфоровых камней, глины и полевых шпатов и др. Однако они существенно отличаются по химическому и минералогическому составу от обычно используемого в тонкой керамике сырья [1]. Для получения из местного сырья качественных керамических изделий необходима существенная модификация составов масс и коррекция технологии производства.

На протяжении ряда лет нами на основе детального анализа местного керамического сырья, изучения кинетики спекания и особенностей формирования структуры был синтезирован ряд керамик технического назначения (электрофарфор для низковольтных электротехнических изделий, керамика с повышенной термостойкостью, алюмосиликатные огнеупоры и т.п.) [2-4].

В качестве альтернативного электрофарфора большой интерес, на наш взгляд, представляют исследованные керамические массы с фарфоровым камнем, серицитовых сланцев, волластонитов, серпентинит и тальком. Сырье для них вполне доступно, технология получения близка к традиционному фарфора, с тем же интервалом температур обжига. К достоинствам новой керамики следует отнести повышенную прочность и "самоглазувание". Последнее позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики целого ряда изделий (установочная керамика, корпуса предохранителей и т.п.), которые, из-за сложности и высокой стоимости операции глазурирования, местные производители выпускают без глазурного покрытия.

Данная работа посвящена исследованию фазообразования природных тальцитов, серицитовых сланцев, волластонита и разработка физико-химических основ технологии получения керамики на их основе. Решение этих проблем, позволит осуществить направленный синтез кальциймагнийсиликатных фаз и более эффективно



использовать их при создании новых материалов; перспективность использования тальцитов, серицитовых сланцев, серпентинитов, волластонитов и привлечь внимание потенциальных потребителей к нему.

Проведен рентгенофазовый анализ керамических масс и материалов, а измерение кажущейся плотности, открытой пористости, водопоглощения и термической стойкости определены согласно существующих госстандартов.

Анализ фазового состава керамических масс проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Рентгенограммы многих силикатных соединений (глин, полевых шпатов и др.) содержат дифракционные максимумы в области малых углов вульф-брегговских отражений, соответствующих большим межплоскостным расстояниям (3...15Å). Для увеличения углового разрешения в этой области использовалась рентгеновская трубка с железным анодом. Из-за низкой интенсивности дифракционных отражений фильтры и монохроматор не использовались. Бета-линии выделялись аналитически [5].

Тальк - серицитовая керамика

Традиционные технологии получения качественных керамических материалов основаны на использовании природного маложелезистого талька, например Онотского месторождения, которое уже не в состоянии обеспечить всех потребителей.

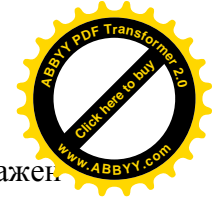
Природные талькиты, серицитовые сланцы как природное сырье для электронной и электротехнической промышленности до настоящего времени практически не используются. В северном регионе Кыргызской Республике есть месторождения тальцитов (Ак – Тюз) и большие запасы серицитовых сланцев (Джумгалский район), поэтому синтез подобной керамики представляет большой интерес.

В литературе [6] кратко отмечено, что обжиг тальк – серицитовых составов позволяет получать стеатитоподобную керамику с высокими прочностными и электроизоляционными характеристиками; но конкретные составы и свойства не приведены.

Серицитовые сланцы по данным силикатного анализа, выполненного на Кыргызского горно-химического комбината, содержат 18% оксида алюминия. В чистом сериците должно быть около 38% оксида алюминия, следовательно, в сланцах серицит наполовину «разбавлен» кварцем и другими соединениями. И серицитовые, и тальцитовые сланцы загрязнены соединениями железа. Серицит плавится при 1200°C с образованием черного вязкого стекла и сопровождается заметным газовыделением. Талькиты частично оплавляются при 1350°C.

Другой силикат магния – серпентинит – более огнеупорен, плавление не наблюдается до 1400°C. Серпентиниты — продукт гидротермально-метасоматического изменения либо гипербазитов, либо доломитов (апокарбонатные серпентиниты) — имеют состав $(Mg)_6(OH)_8Si_4O_{10}$, обладают тонкозернистой минеральной структурой и могут без обогащения использоваться в качестве основного компонента для синтеза форстерита. Химический состав серпентинитов по основным компонентам близок к составу Онотского талька: MgO — 41 %, SiO₂ — 38 % и отличается повышенным содержанием оксида кальция. Содержание остальных примесей в серпентините не превышает их содержания в тальке.

Смесь талькита и серпентинита плотно спекается при температуре 1110°C, цвет – темно – серый, поверхность – блестящая, самоглазуванная. Из – за низкой пластичности смеси изготовить качественные образцы для определения механических характеристик не удалось. В фарфоровом камне содержится до 40% серицита, поэтому дальнейшие исследования проводились на пластичных массах глина - фарфоровый камень - тальк. Составы и некоторые свойства опробованных масс приведены в табл. 2. Оптимальный интервал спекания образцов определялся по объемной усадке, водопоглощению и кажущейся плотности образцов.



У всех масс достаточно широкий интервал обжига – 30 – 40°C, отчетливо выражен эффект самоглазурования. В микроструктуре керамик выявляются отдельные непрореагировавшие частицы талька и серпентинита. Прочность на изгиб масс с талькитом достигает 90 МПа, что заметно превышает прочность электрофарфора (70 – 80 МПа) более высокие, чем у фарфора, и такие характеристики, как ударная прочность и термостойкость. Использование более чистого талька и уточнение технологии получения позволяют дополнительно улучшить прочностные характеристики этого перспективного вида керамики.

Таблица 1

| Составы и свойства тальк – серицитовых масс | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| Состав (в % по массе) | ТС-1 | ТС-2 | ТС-3 | ТС-4 | ТС-5 |
| Фарфоровый камень | 25 | 30 | 40 | 30 | 30 |
| Глина Кара- Киче | 50 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Талькиты Ак- Тюз | 25 | 30 | 20 | | |
| Серпентинит обожжен. | | | | 30 | |
| Серпентинит сырой | | | | | 30 |
| Оксид цинка | | | | | 5 |
| Температура обжига, °С | 1140 | 1150 | 1180 | 1170 | 1150 |
| Усадка, % | 15 | 13 | 13 | 13 | 14 |
| Прочность на изгиб, МПа | 88 | 90 | 80 | 67 | 70 |

Изучение механизма спекания, физико-химических процессов его сопровождающих, и закономерностей изменения фазового состава при обжиге керамических материалов, дают возможность прогнозировать свойства получаемого керамического изделия и позволяют управлять технологическим процессом: определить состав исходной шихты для любых компонентов, режим спекания и некоторые свойства создаваемой керамики.

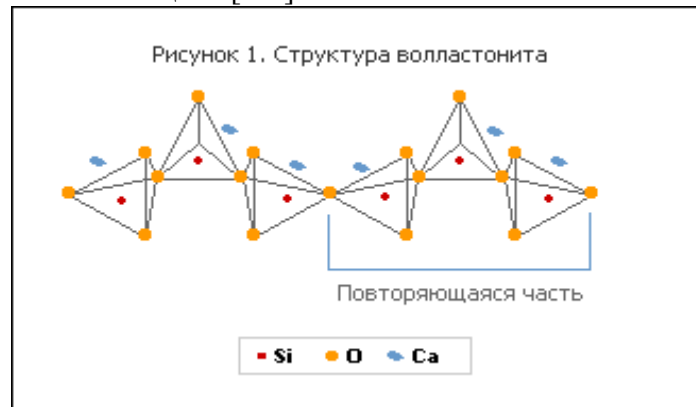
Волластонит – тальк - серицитовая масса (ВТС)

Выше отмечено, что тальк и серицит при обжиге образуют прочную, плотноспеченную керамику, в дальнейшем их опробовали в качестве связки для волластонитовой массы. Исследованы два варианта такой композиции. Первый состоял из волластонита (50% масс.), талька (25%) и серицита (25%); второй содержал волластонит (40%), тальк (30%), серицит (20%) и тугоплавкую глину (10%). Образцы формовались полусухим прессованием в виде цилиндров диаметром и высотой по 18 мм и обжигались в интервале температур 1000 - 1220°C.

Волластонит - это природный силикат кальция с молекулярной формулой CaSiO_3 . Волластонит не получил широкого промышленного распространения вплоть до 50-х годов XX века, когда, во время послевоенного строительного бума, он начал использоваться для производства красок, грунтовок, шпатлевок и керамики. Волластонит уникален среди промышленных минералов благодаря сочетанию белого цвета, игольчатой формы кристаллов и щелочному рН. Промышленные сорта волластонита обычно обладают высокой степенью очистки, так как значительная часть побочных примесей извлекается в ходе влажной обработки или высокоинтенсивного магнитного разделения. Обычно сопутствующими волластониту минералами являются кварц, кальцит, диопсид, гранат и др.

Структура волластонита характеризуется повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками кварца рис.1. Цепочки, формируемые этими кварцевыми четырехгранниками соединены по сторонам через кальций, образуя восьмигранники. Благодаря такой структуре, волластонит растет как игольчатый кристалл и сохраняет эту игольчатую структуру при расщеплении. Высокая плотность кварцевых цепочек обеспечивает твердость этого минерала (4,5-5 по Моосу). В природе небольшое количество кальция может замещаться железом, магнием, марганцем, алюминием,

калием и натрием. Потери при прокаливании (летучие вещества, испаряющиеся при 1000°C) очень низки для чистого волластонита. У промышленных образцов потери при прокаливании варьируются в диапазоне 0.5%-2.0%, главным образом в зависимости от содержания остаточного кальцита [7-8].



Поверхность волластонита при контакте с водой гидролизуется, образуя гидроксид кальция, который обеспечивает щелочность дисперсий волластонита. Волластонит разлагается минеральными кислотами, особенно соляной кислотой, и некоторыми органическими кислотами (муравьиной, уксусной, лимонной, молочной). При неполном разложении в кислотах образуется силикагель. Волластонит обладает сильным буферным эффектом в кислых растворах благодаря освобождению ионов кальция. Использование волластонита в наполнителях обусловлено в первую очередь величиной иголок в природных кристаллах волластонита, форма которых сохраняется при измельчении в конечные продукты. Анизотропия частиц волластонита описывается характеристическим отношением - отношением длины частиц к их ширине.

Морфология кристаллов волластонита, усадка, водопоглощение, и плотность керамических масс после обжига при различных температурах представлены на рисунках 2, 3, 4 и 5.

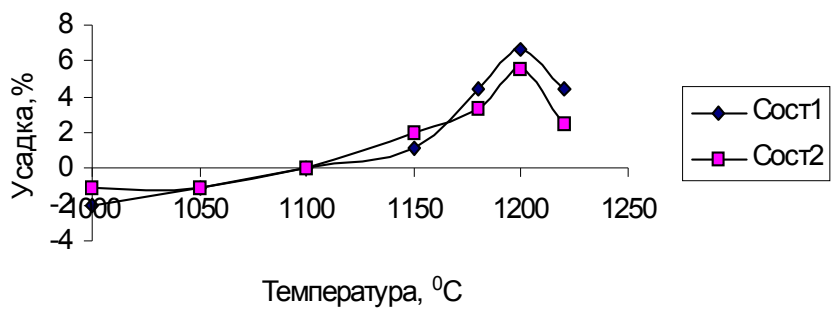


Рисунок 2. Зависимость усадки керамики ВТС от температуры обжига

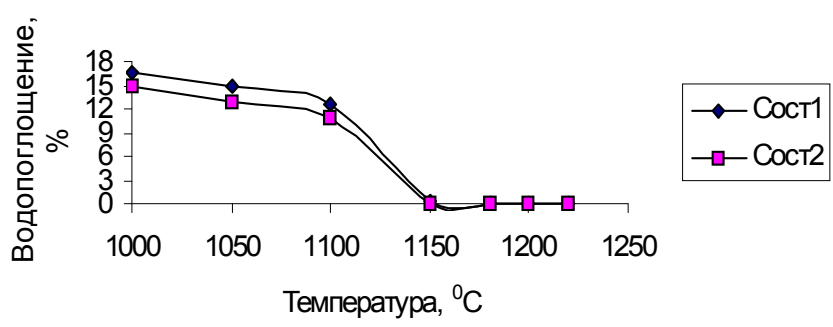


Рисунок 3. Зависимость водопоглощения керамики ВСТ от температуры обжига

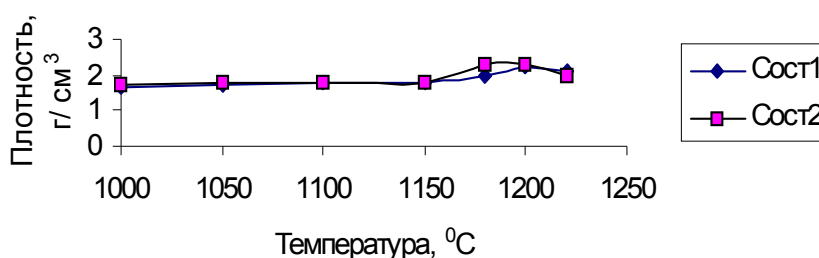


Рисунок 4. Зависимость плотности керамики ВТС от температуры обжига

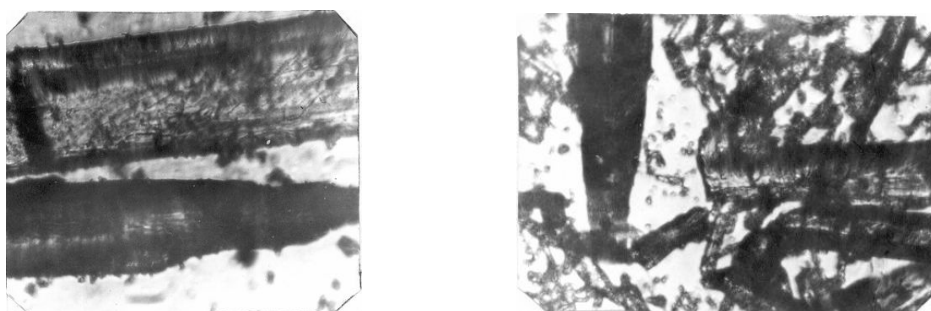


Рисунок 5. Морфология кристаллов волластонита.

Эти данные свидетельствуют, что в интервале температур 1180-1220°C происходит плотное спекание керамики; водопоглощение у обеих составов не превышает 0,1%. Плотность керамики при обжиге в указанном интервале составляет 2-2,28 г/см³. Прочность на сжатие образцов, обожженных при 1100°C, - на уровне 35 МПа; для плотноспеченных образцов она превысила 100 МПа. Испытания на изгиб не проведены, так как из-за низкой пластичности масс не удалось изготовить качественные образцы.

Интересно отметить, что в этих массах отчетливо выражен эффект упругого последействия: после выпрессовки образцов из формы диаметр их увеличивается почти на 10%. Этим же эффектом объясняется и отрицательное значение усадки данной керамики в интервале обжигов 1000-1100°C.

Керамика ВТС имеет небольшую усадку (5-6%), довольно широкий (40°C) интервал температур обжига, высокую прочность и представляется перспективным материалом.

Литература

1. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики //Справочник.- Бишкек, 1995. – 394 с.
2. Боркоев Б.М., Жердев А.М, Саймасаев М.С., Макаева К.Т. Свойства технической керамики из сырья КР //Вестник КНУ им. Ж. Баласагына, - Бишкек, 2003. – С. 29-33.
3. Б.М. Боркоев, А.М. Жердев Составы и свойства электрокерамики на основе местного сырья // Вестник ОшГУ, 2007, №2, С. 139-142
4. Боркоев Б.М., Жердев А.М, Макаева К.Т. Формирование структуры фарфоровых керамик из местных компонентов //Вестник КНУ им. Ж. Баласагына, - Бишкек, 2008.
5. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ. – М.: Металлургия, 1970. –107 с.
6. Эйтель В. Физическая химия силикатов. -М.:Изд.иностр.лит-ры, 1962. -1055 с.
7. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика, 1995, N9, с.13-16.



8. Пашенко А.А. и др. Физическая химия силикатов. - М.: Высшая школа, 1986, - 386с.

