

УДК 697.691.421.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2010 В.З. Абдрахимов¹, Е.С. Абдрахимова²

¹Самарский государственный архитектурно-строительный университет

²Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 25.02.2010

Показано, что введение в керамические массы пиритных огарков 15% значительно улучшает морозостойкость черепицы, при этом водопоглощение снижается не пропорционально морозостойкости. Значительному увеличению морозостойкости способствует равномерное распределение пор в интервале 10^{-6} - 10^{-7} м. Кроме того, введение в составы керамических масс оптимального количества пиритных огарков способствует снижению в образцах содержания “опасных” пор размером 10^{-5} - 10^{-6} м.

Ключевые слова: анализ, пирит, жидкая фаза, открытая пористость, структура, керамика, “опасные” поры.

Принципиальная возможность использования глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд и пиритных огарков в производстве керамических материалов была показана в работах [1-2].

Для аналитического исследования влияния пиритных огарков на технические свойства керамических материалов были исследованы составы, приведенные в табл. 1.

Керамические образцы изготавливали методом пластического формования при влажности 20-22%, затем высушили до остаточной влажности не более 7-8 % и обжигали при температуре 1050°C. Технические показатели керамического материала приведены в табл. 2.

Исследования, приведенные в табл. 2, показывают, что заметное снижение водопоглощения, повышения механической прочности и морозостойкости у керамического материала наблюдается при увеличении пиритных огарков от 5 до 15 %. Таким образом, при содержании в керамических массах пиритных огарков от 5 до 15 % последние служат не только отощителем, но и частично выполняет роль плавня при температуре обжига, например черепицы 1050 °C [1-2], что также подтверждается нашими исследованиями.

Для анализа влияния, например, пиритных огарков на технические показатели керамических образцов составим табл. 3 и на основании ее построим графики (рис. 1) в едином масштабе, которым может быть, например, процентная доля прироста показателей в зависимости от процентного содержания огарков в образцах (1):

$$\Delta y = \{[y(x)/y(0)] - 1\}100\%. \quad (1)$$

Абдрахимов Владимир Закирович, доктор технических наук, профессор.

Тел. (846) 337-58-92.

Абдрахимова Елена Сергеевна, кандидат технических наук, доцент

В формуле (1) Δy обозначает процентную долю прироста показателя y при условии, что черепица содержит $x\%$ огарков. Полученные данные приведены в табл. 3.

Из рис. 1 видно, что при увеличении содержания пиритных огарков до 15 % происходит качественное изменение технологических показателей керамических образцов. Особенно это хорошо видно на примере роста механической прочности и морозостойкости. Водопоглощение, по отношению к механической прочности и морозостойкости, с увеличением содержания в керамических массах пиритных огарков снижается плавно. При содержании огарков в составах керамических массах более 15 % все технологические показатели черепицы ухудшаются (рис. 1).

На наш взгляд, для лучшего описания данного явления требуется еще один график изменения технических показателей исследуемой черепицы.

Построим график “скоростей” роста технических показателей, вычисленных по формуле (2) [3-4].

$$V = \{[y(x_{i+1}) - y(x_i)] / (x_{i+1} - x_i)\}, \quad (2)$$

На рис. 2 представлен график скоростей роста технических показателей в зависимости от содержания пиритных огарков в керамическом материале, например, черепице [3-4].

Если считать, что образование новых минералов закончилось на уровне 10 % содержания пиритных огарков в исследуемых составах, то следующий участок (10-15 % содержания огарков) всех графиков логично признать отрезками количественного накопления положительных изменений. Затем, после пика на уровне 15 %, с новой структурной перестройкой с отрицательной динамикой роста [3-5].

Применение пиритных огарков в составах более 15 % при температуре обжига 1050 °C не способствует его растворению в керамических

Таблица 1. Составы керамических масс

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ)	100	97	95	92	90	88	85	82	80	78	75
Пиритные огарки	0	3	5	8	10	12	15	18	20	22	25

Таблица 2. Технические свойства керамических образцов

Свойства	Составы										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Водопоглощение, %	12,0	11,7	11,5	11,0	10,8	10,4	10,0	10,0	10,2	10,4	10,8
Прочность при изгибе, МПа	15,2	16,8	17,5	18,8	20,0	22,3	25,8	25,7	25,0	24,2	23,8
Морозостойкость, циклы	35	39	45	51	55	62	78	77	75	70	64

Таблица 3. Зависимость доли прироста технических показателей от содержания пиритных огарков

Содержание огарков	5	10	15	20	25
Водопоглощение, %	-4,17	-10	-16,7	-15	-10
Предел прочности при изгибе, МПа	15,13	31,58	69,74	64,47	56,58
Морозостойкость, циклы	28,57	57,14	122,86	114,28	82,86

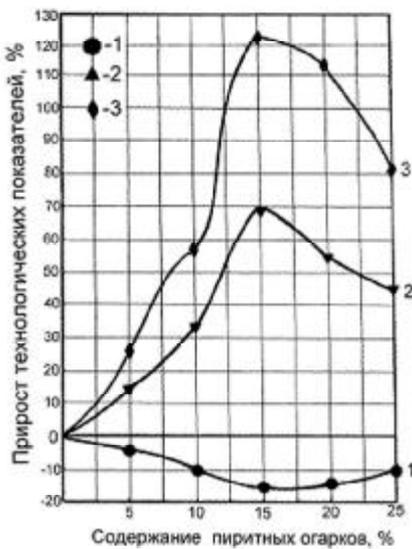


Рис. 1. Зависимость прироста технических показателей от содержания пиритных огарков: 1 – водопоглощение; 2 – механическая прочность при изгибе; 3 – морозостойкость

массах (огнеупорность огарков 1120-1180 °С). Очевидно, что при содержании в составах пиритных огарков более 15 % необходимо повысить температуру обжига керамики. Но при содержании в составах огарков более 20 % исследуемая керамическая масса практически не обладает интервалом спекания, а изделия из нее подвержены деформационным искривлениям.

Наши исследования показали, что на каждом интервале «стабильности» скорость количе-

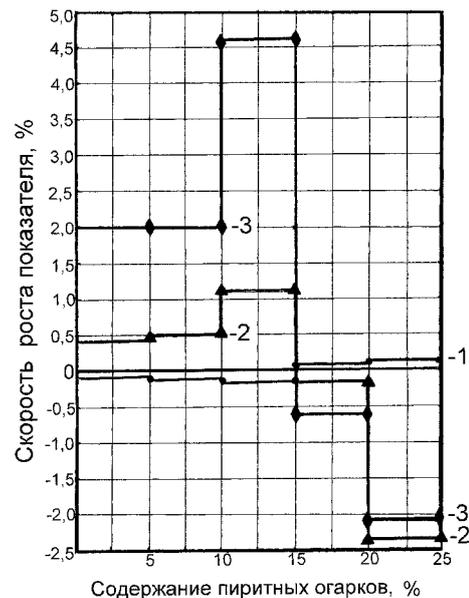


Рис. 2. Зависимость скорости роста технических показателей от содержания пиритных огарков: 1 – водопоглощение; 2 – механическая прочность; 3 – морозостойкость

ственного накопления свойств (показателей) отличается от скорости на предыдущем участке. Это объясняется снижением в образцах содержания “опасных” пор и равномерное их распределение в интервале $10^{-6} - 10^{-7}$ м [5-7].

Дифференциальные порограммы (содержание пор по радиусу), полученные методом ртутной порометрии, показывают, что суммарный объем “опасных” пор (размером $10^{-5} - 10^{-7}$ м) в образцах из составов №1, 3-5, обожженных при

1050 °С, соответственно составляет, %: состав №1-73, №3 –83, №4 –75, №5 – 80 (рис. 3). Наиболее равномерно поры размером 10^{-6} - 10^{-7} м распределены в образцах из состава №4, содержание которых равно 65%, а в образцах из составов №1, №3 и №5 содержание вышеуказанных пор соответственно равно, %: 45, 63 и 55. Кроме того, в образцах из состава №4, при распределении пор по размерам, характерно наличие максимума в области 10^{-7} м – 25 %.

В табл. 4. приведены технические показатели керамической черепицы.

Как видно из табл. 4 более высокие физико-механические показатели имеют образцы из состава №4, где содержание пор в интервале размером 10^{-6} - 10^{-7} м распределено более равномерно. Кроме того, содержание пор размером 10^{-5} - 10^{-6} м в образцах из состава №4, по отношению к образцам из составов №1, №3 и №5, наименьшее и равно –10% (рис. 3).

Электронно-микроскопические снимки образцов из составов №1 и №4 подтверждают ре-

зультаты дифференциальных порограмм (рис. 4).

Интенсивное образование в образцах состава №4 расплава и снижение его вязкости при температуре обжига 1050 °С изменяет характер распределения как относительно крупных пор (больше 10^{-7} м), так и микропор, при этом продолжает уменьшаться открытая пористость и эффективный средний радиус микропор, а микропористая структура ($500-1000 \cdot 10^{-10}$ м) становится однороднее. С увеличением количества расплава при большей его вязкости происходит захватывание газов и образование закрытых пор, которые сохраняются в стеклофазе, образующейся при остывании расплава. При обжиге черепицы из состава №4 образуется больше жидкой фазы, чем в составах №1, 2, 3, 5 и 6, поэтому закрытых пор образуется больше в образцах из состава №4.

Характер микроструктуры и свойства керамических материалов определяются также размером пор от 40 до $400 \cdot 10^{-10}$ м, в связи, с чем возникает необходимость изучения их [5-7]. Для

Таблица 4. Технические показатели керамических образцов, например черепицы [3-5]

Показатели	Составы					
	1	2	3	4	5	6
Водопоглощение, %	12,0	11,5	10,8	10,0	10,2	10,8
Предел прочности при изгибе, МПа	15,2	17,5	20,0	25,8	25,0	23,8
Морозостойкость, циклы	35	45	55	78	75	64

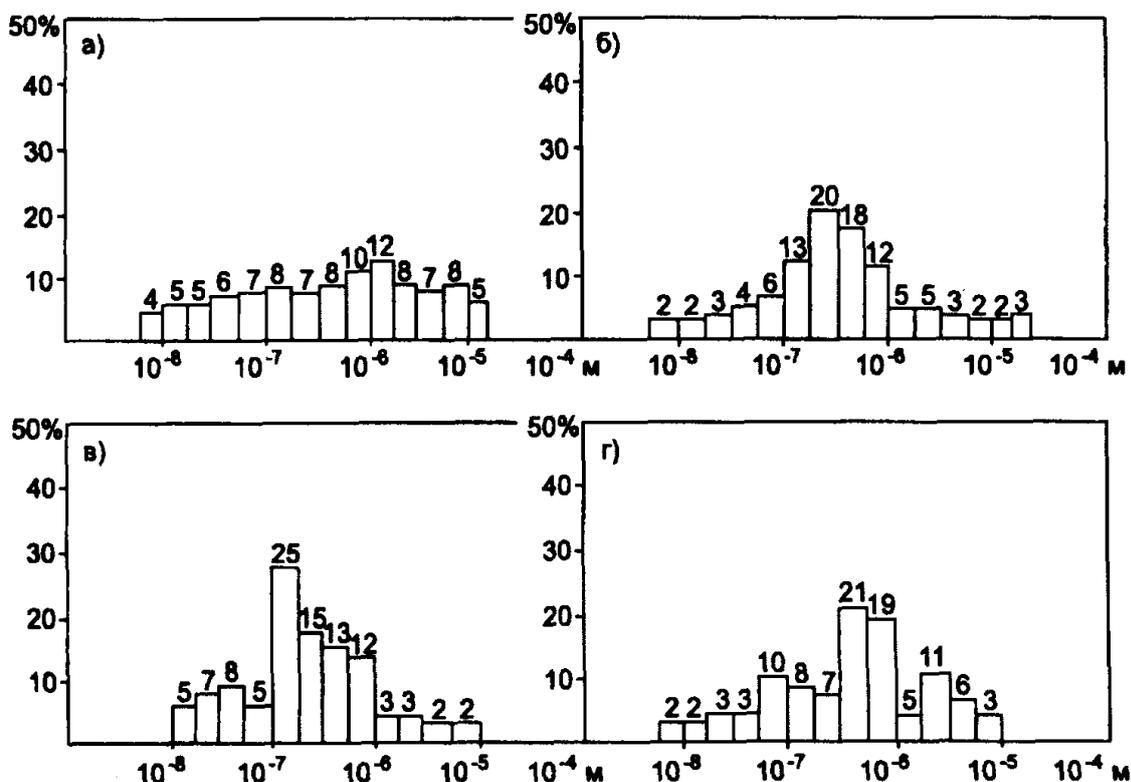


Рис. 3. Дифференциальные порограммы (содержание пор по радиусу) образцов составов №1-5, обожженных при 1050 °С: а – состав №1; б –№3; в – №4; г – №5

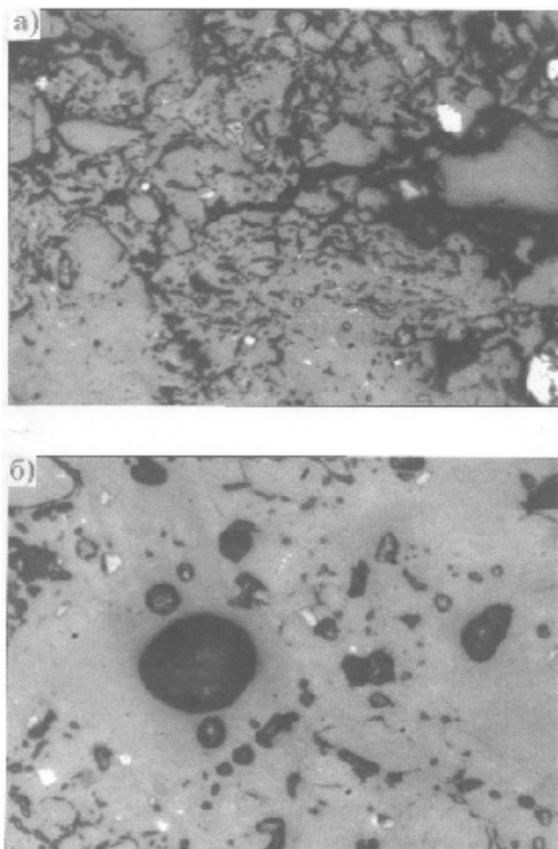


Рис. 4. Микроструктура образцов из составов №1 и 4: а) - №1; б) - №4

этой цели был использован метод диффузного малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ), позволяющий исследовать объекты размером порядка $40\text{-}800 \cdot 10^{-10}$ м.

Как известно [5-7], рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами свидетельствует о наличии флуктуации плотности на расстоянии $20\text{-}1000 \cdot 10^{-10}$ м. Максимальный размер пор, участвующих в рассеянии рентгеновских лучей, ограничен верхним пределом разрешения экспериментальной установки и составляет $800 \cdot 10^{-10}$ м.

В непрерывном режиме работы, построены графики $\lg I_\infty - \varphi^2$, где $\varphi = 2 \sin Q$ (рис. 5). Зависимость между логарифмом интенсивности ($\lg I_\infty$) и квадратом угла рассеяния (φ^2) выражается линейной кривой, а угловой коэффициент (α) позволяет определить радиус инерции пор в исследуемом интервале [5-7]. $-\alpha = 5,715 \cdot R_0^2 / \lambda^2$, откуда $R_0 = 0,416 \cdot \lambda^2 \sqrt{-\alpha}$. При $Cu_{k\alpha} \cdot \lambda = 1,539 \cdot 10^{-10}$ м $\alpha = \Delta \lg I / \Delta \varphi^2$ [5].

В ступенчатом режиме работы рентгеновского прибора получены дискретные значения R_0 и относительное содержание соответствующих пор. По распределению содержания пор установили эффективные средние радиусы инерции пор: $R_{\Sigma \varphi} = \sum f_k^2 R_{oi} / \sum f_k^2$, где R_{oi} – i -й радиус

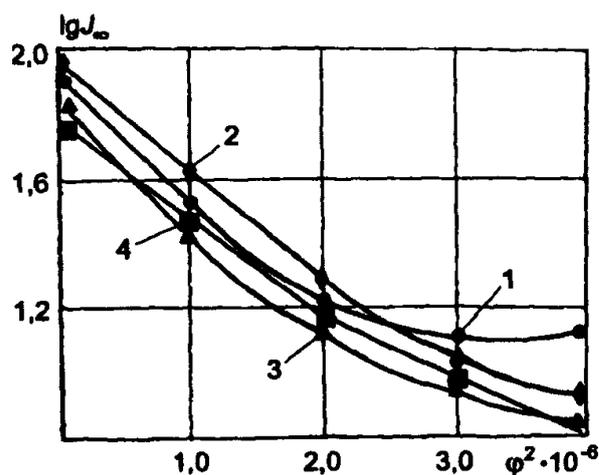


Рис. 5. Логарифмические кривые интенсивности и малоуглового рассеяния образцов составов: 1 – №1; 2 – №3; 3 – №4; 4 – №5. Температура обжига 1050 °С

инерции пор, $f_k = \Delta \lg I / R_{oi}$ – функция относительного содержания пор с радиусом R_{oi} .

Повышение содержание в составах керамических масс пиритных огарков с 5 до 20% приводит к увеличению инерции и некоторому увеличению однородности пор по размерам, о чем свидетельствует снижение кривизны зависимости $\lg I(\varphi^2)$ (рис. 5). Это, вероятно, обусловлено тем, что образующийся при указанных температурах расплав еще не обладает большой вязкостью.

Интенсивное образование расплава и снижение его вязкости при дальнейшем увеличении содержания пиритных огарков до 20 % изменяют характер распределения как относительно крупных пор (больше $1000 \cdot 10^{-10}$ м), так и микропор. Уменьшается эффективный средний радиус микропор, микропористая структура становится однороднее, о чем свидетельствует уменьшение кривизны зависимости $\lg I(\varphi^2)$. Более однороднее микропористая структура становится у образцов из состава №4 (рис. 5).

Проведенные исследования показали, что ввод в составы керамических масс пиритных огарков в количестве 20 % способствует снижению открытой пористости и при этом микропористая структура становится более однородной.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в керамические массы пиритных огарков 15 % значительно улучшает морозостойкость черепицы, при этом водопоглощение снижается не пропорционально морозостойкости. Значительному увеличению морозостойкости способствует равномерное распределение пор в интервале $10^{-6} - 10^{-7}$ м. Кроме того, введение в составы керамических масс оптимального количества пиритных огарков способствует снижению в образцах содержания «опасных» пор размером $10^{-5} - 10^{-6}$ м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.* Экологические и практические аспекты использования глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд, пиритных огарков и волластонита в производстве черепицы // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 10. №3. С. 923-928.
2. *Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.* Термомеханические исследования и фазовый состав керамической черепицы из отходов производств без применения природного традиционного сырья. // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 10. №3. С. 929-932.
3. *Абдрахимов В.З.* Производство керамических изделий на основе отходов энергетики и цветной металлургии. Усть-Каменогорск: ВКГТУ 1997. 289 с.
4. *Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С.* Физико-химические процессы структурообразования в керамических материалах на основе отходов цветной металлургии и энергетики. Усть-Каменогорск: ВКГТУ. 2000. 373 с.
5. *Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С.* Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья. Самара: СГАСУ. 2007. 431 с.
6. Влияние содержания золы легкой фракции на формирование пористой структуры керамических материалов / *В.З. Абдрахимов, И.А. Тогжанов, С.Ж. Сайбулатов, А.Ш. Чердобаев* // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1989. №5. С. 53-55.
7. Влияние содержания золы легкой фракции на формирование пористой структуры керамического материала из глинистой части “хвостов” гравитации / *В.З. Абдрахимов, И.А. Тогжанов, С.Ж. Сайбулатов, А.Ш. Чердобаев* // Комплексное использование минерального сырья. 1989. №3. С. 67-69.

THE ANALYSIS OF INFLUENCE PYRITES CANDLE ENDS ON TECHNICAL PROPERTIES AND STRUCTURE POROSITY OF CERAMIC MATERIALS

© 2010 V.Z. Abdrakhimov¹, E.S. Abdrakhimova²

¹Samara State University of Architecture and Civil Engineering

²Samara State Aerospace University

Researches have shown, that introduction in ceramic weights pyrite candle ends of 15 % considerably improves frost resistance of a tile, thus water absorption is reduced not proportionally frost resistance. Substantial growth of frost resistance is promoted by uniform distribution por in an interval 10^{-6} - 10^{-7} m. Besides introduction in structures of ceramic weights of optimum quantity pyrites candle ends promotes decrease in samples of the maintenance “dangerous” porous in the size 10^{-5} - 10^{-6} m.

Key words: analyze, pyrite, liquid phase, hole content, open structure, ceramic, “dangerous” porous.

Vladimir Abdrakhimov, Doctor of Technics, Professor.

Tel. (846) 337-58-92.

Elena Abdrakhimova, Candidate of Technics, Associate Professor.