

УДК 666.19

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ОПАЛКРИСТОБАЛИТОВОГО СЫРЬЯ

Береговой В.А., Сорокин Д.С.

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» 440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28, e-mail: vabereg@rambler.ru

Приведены результаты исследований по разработке методики проектирования составов стеклокристаллических материалов на основе природного опочного сырья. Изучены процессы формирования показателей свойств стекловидной фазы композита. Определены показатели важнейших физико-механических свойств разработанных составов. Рентгеноструктурными исследованиями установлено влияние модификаторов на формирование фазовой структуры композита. Разработаны добавки на основе Na-содержащих веществ, обеспечивающие оптимизацию состава по двум и более показателям. Установлен механизм проходящих физико-химических процессов в обжигаемых массах, обеспечивающих получение стеклокомпозитов с высокой прочностью, морозостойкостью и низкими значениями водопоглощения и теплопроводности. Анализ результатов свидетельствует о возможности расширения сырьевой базы для получения эффективных обжиговых материалов за счет месторождений опок.

Ключевые слова: непластичное керамическое сырье; стеклокерамика на основе опочных пород; модифицирующие добавки; фазовый состав, влияние состава на свойства

COMPOSITE MATERIALS WITH THE GLASS-CERAMICS MATRIX ON THE BASIS OF FLASK ROCK

Beregovoi V.A., Sorokin D. S.

Penza State University of the Architecture and Construction, 440025, Penza, G. Titova, 28, e-mail: vabereg@rambler.ru

Results of researches on development of structures the glass-ceramics materials on the basis of flask rock are given. Processes of formation the properties a vitreous phase of a composite are studied. Indicators of the major physics and mechanicals properties are defined. X-ray diffraction researches established influence of modifiers on formation of phase structure of a composite. The additives on the basis of the Na-containing substances providing optimization of structure on two and more indicators are developed. The machinery of physical and chemical processes in the burned masses providing glass-ceramics mass with a high durability, frost resistance and low values of water absorption and heat conductivity is installed. The analysis of results testifies to possibility of expansion of a source of raw materials for receiving effective the burning of materials at the expense of fields of a molding.

Keywords: not plastic ceramic raw materials; glass-ceramics on the base of flask rock; the modifying additives; phase structure, influence of structure on properties

Крупные месторождения опалкристобалитовых кремнеземистых горных пород расположены во многих частях страны. Среди них значительную часть занимают природные сосредоточения опок, не используемые в промышленных целях. Вместе с тем известно, что они имеют выдержанный минералогический состав, основу которого составляют различные полиморфные разновидности кремния (SiO_2). Это придает опочному веществу ряд потенциально ценных свойств – гидравлическую активность, способность образовывать при обжиге прочные керамические и стекловидные фазы.

Цель исследования заключалась в разработке метода проектирования составов малотеплопроводных стеклокристаллических композитов на основе опокосодержащих сырьевых смесей.

Материалы. Кремнистая разновидность природных опок, которая характеризуется содержанием основных оксидов, % по массе: SiO₂ – 86,90; Al₂O₃ – 2,00; Fe₂O₃ – 1,90; CaO – 1,29; MgO – 0,63. Опока использовалась в виде порошка с удельной площадью поверхности частиц 5000...6000 см²/г.

Стеклоформирующие добавки-модификаторы: сода кальцинированная, сульфат натрия, бора техническая; кремнефтористый натрий; натрий фтористый; фторид кальция.

Методы исследования. Для изучения свойств сырья, структуры и свойств материала использовались химический, рентгеноструктурный и физико-механические методы определения свойств в соответствии с ГОСТ.

Результаты исследования и их обсуждение. В процессе работы решались задачи выбора модификаторов и режимов обжига, обеспечивающих формирование в стеклокомпозите структуры, оптимизированной по прочностным и теплопроводящим показателям.

Управление процессами формирования структурно-зависимых свойств матрицы стеклокомпозита было реализовано путем проведения многокритериальной оптимизации состава сырьевой смеси по температуре спекания, прочности и теплопроводности. С этой целью выработаны общие принципы подбора модификаторов многофакторного действия. При их формулировании исходили из выводов, полученных в результате анализа существующих теоретических представлений в области технологии стекла и обобщенной проводимости [5, 7].

Модифицирующий эффект от введения веществ, содержащих оксиды щелочных металлов с преимущественно ионными связями, обусловлен разрывом связей Si–O–Si за счет увеличения отношения O/Si, и закономерным снижением вязкости образующегося расплава:

$$\eta = \frac{k}{\left(\frac{O_a}{Si}\right)^n},$$

где $O_a=2 \cdot (O - Si)$ – количество активного кислорода; k – константа; n – коэффициент, равный 2,5.

Расчет температуры образования минерального расплава проводился по уравнениям, основанным на зависимости показателя плавкости от парциального содержания оксидов [6]:

$$K = \frac{a_1 \cdot n_1 + a_2 \cdot n_2 + \dots + a_i \cdot n_i}{b_1 \cdot m_1 + b_2 \cdot m_2 + \dots + b_i \cdot m_i},$$

где $a_1 \dots a_i$ – константы плавкости легкоплавких окислов; $n_1 \dots n_i$ – содержание i -ого легкоплавкого окисла, %; $b_1 \dots b_i$ – константы плавкости тугоплавких окислов; $m_1 \dots m_i$ – содержание i -ого тугоплавкого окисла, %.

В свою очередь уменьшение среднего размера структурообразующих комплексов в составе стекловидной фазы, позитивно отражается на изменении коэффициента теплопроводности строительного композита. Это заключение следует из современных представлений о волновом характере механизма теплопроводности, согласно которым в ее основе лежат упругие колебания фононов, возникающие вследствие ангармонических колебаний атомов [7]. Столкновение между фононами приводит к рассеиванию энергии тепловой волны, что затрудняет ее распространение. Зависимость теплопроводности стекловидного материала от средней длины свободного пробега (l) и скорости фононов (v) выражается уравнением:

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot C_m \cdot l \cdot v,$$

где C_m – удельная теплоемкость материала.

Проведенный выше анализ влияния химического состава добавок на свойства матрицы позволил обосновать возможность применения модификаторов бинарного действия двух основных типов [1, 2]:

Тип 1. Флюсующие вещества с эффектом понижения коэффициента теплопроводности матрицы. Принципы их выбора основаны на следующих факторах:

- увеличение количества изолированных кремнекислородных тетраэдров в структуре материала сопровождается уменьшением средней длины свободного пробега проводников тепла (возможные добавки – фосфаты, бораты и фториды щелочных металлов);
- элементы с высокой атомной массой эффективно рассеивают энергию тепловой волны за счет значительной тепловой инерции (возможные добавки – PbO, Pb₂O₃).

Тип 2. Флюсующие вещества с эффектом упрочнения матрицы. К ним относятся вещества:

- снижающие вязкость расплавов и содержащие в составе катионы щелочных и щелочноземельных металлов – карбонаты, сульфаты, фосфаты, бораты и фториды натрия (калия, магния или кальция) (возможные добавки – Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, K₂CO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O, NaF, MgF₂ и CaF₂);
- увеличивающие степень экранирования атома кремния путем замещения O²⁻ одновалентными анионами F⁻¹ или Cl⁻¹ (возможные добавки – NaF, MgF₂, CaF₂, NaCl и др.);
- измельченный бой легкоплавких свинецсодержащих стекол.

При проектировании составов стеклокомпозитов определение температуры образования эвтектики проводили расчетным способом, предусматривающим последовательное деление сложной многокомпонентной сырьевой смеси на

двухкомпонентные составляющие. Для материалов на основе Na-содержащих расплавов такими подсистемами являются: CaO–Na₂O, CaO–SiO₂ и Na₂O–SiO₂.

Определение температуры плавления производили по зависимости [6, 8]:

- для двухкомпонентных систем:

$$T_i = \frac{T}{[1 - (\ln x_i / N_i)]},$$

где T_i – температура плавления смеси при заданной концентрации i -го компонента; T – температура плавления i -го компонента; x_i – мольная доля i -го компонента; N_i – число атомов в молекуле i -го компонента.

- для трехкомпонентных систем:

$$T_n(n) = T_m \cdot \left(\frac{T_m}{T_{m-1}} \right)^{(m-1) \left(1 - \frac{m}{n} \right)},$$

где $T_n(n)$ – минимальная эвтектическая температура в n -компонентной системе; n – число компонентов в исследуемой системе; m – минимальные эвтектические температуры в системах с меньшим, чем в исследуемой системе, числом компонентов, $2 \leq m \leq (n-1)$.

Результаты расчета температур образования эвтектик показали, что из анализируемых модификаторов существенное влияние на температуру плавления оказывают бор- и фосфорсодержащие соединения (Na₂B₄O₄·10H₂O или Na₃PO₄). Остальные добавки по уменьшению их влияния на температуру спекания можно расположить в ряд: PbO, K₂O, NaF, Na₂O, MgF₂, CaF₂.

Природные опоки содержат естественные примеси, существенно влияющие на температуру образования минерального расплава и свойства стекловидной фазы, формируемой при охлаждении. Поэтому возникает необходимость в проведении петрохимических расчетов для n -компонентных систем ($3 < n$). Расчет таких систем осуществляли, исходя из положения об отсутствии химического взаимодействия между компонентами. В этом случае анализируемые смеси рассматривали по аналогии с расплавами типа «механическая смесь», свойства которых прямо зависят от объемного содержания и свойств отдельных компонентов.

Образцы базового состава стеклокомпозита для проведения испытаний изготавливали в два этапа [3]:

- на первом этапе из опоки и стеклоформирующих модификаторов (KNO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, CaO) путем обжига при температуре 850°C получали стеклогранулят заданного химического состава;

- на втором этапе стеклогранулят размалывали, добавляли к нему кремнистый наполнитель из дегидратированной опоки, модификатор бинарного действия, компактировали смесь и подвергали ее вторичному обжигу. В отдельных составах для интенсификации процесса спекания в качестве дополнительного компонента использовали бой стекла (до 20 %).

Положительное влияние исследованных добавок на свойства матрицы иллюстрируют графики на рис. 1.

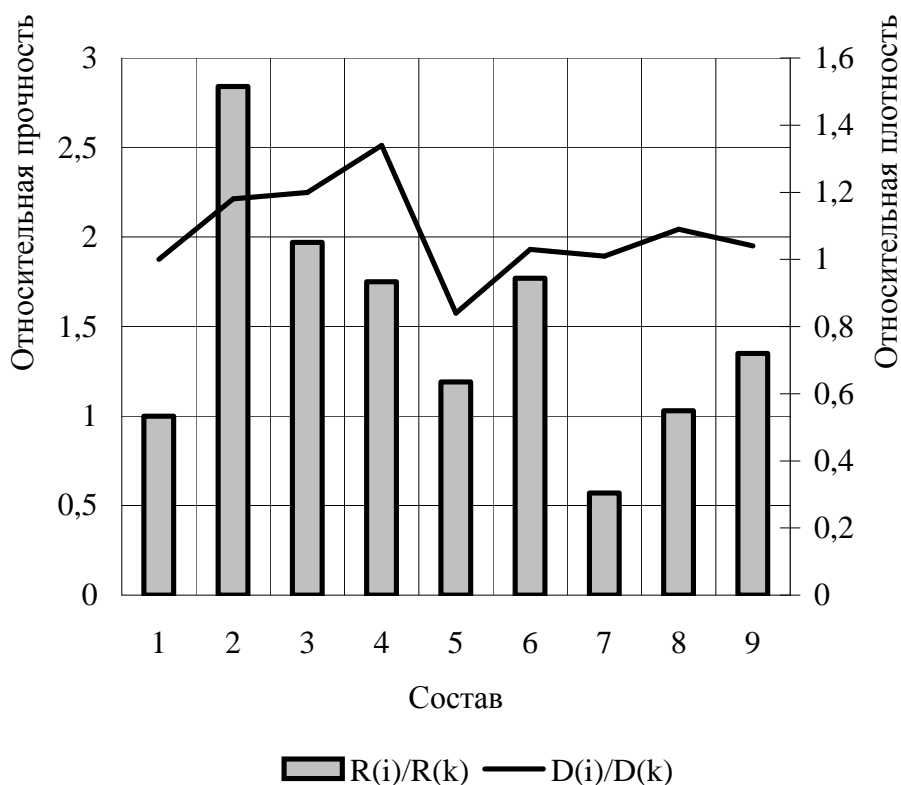


Рис. 1. Влияние добавок на свойства матрицы

$R(k)$ и $R(i)$ – соответственно, прочность контрольного состава и состава с добавкой; $D(k)$ и $D(i)$ – соответственно, плотность контрольного состава и состава с добавками;

1 – без добавки (контрольный); контрольный состав с добавками: 2 – 3 % NaF;

3 – 6 % Na_2SiF_6 ; 4 – 3% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 5 – 4,5 % $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 6 – 6% MgF_2 ; 7 – 8,5% Na_2SiO_3 ; 8 – 5,4 % BaF_2 ; 9 – 3% NaF+3% доломит.

Полученные данные показывают, что введение в контрольный состав большинства добавок сопровождается упрочнением матрицы, а максимальный эффект наблюдается при добавлении Na-содержащих веществ (NaF, Na_2SiF_6). Повышение плотности образцов свидетельствует об образовании в структуре материала достаточного количества минерального расплава при обжиге в исследованном интервале температур. Результаты расчетов, выполненных по предложенной методике, показывают, что введение в состав от 3

до 5 % подобранных модификаторов приводит к образованию в процессе обжига при температурах 750...1000 °С расплава в количестве 10...20 %.

Состав исходных сырьевых компонентов и матрицы был изучен методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра «Дрон-7». Проведенными исследованиями установлено следующее:

1. Основными рентгено-идентифицируемыми компонентами использованных опочных пород являются кремнийсодержащие минералы, представленные кварцем (К), тридимитом и кристобалитом (Т), а также глинистые примеси (до 10 %) [4].

2. Введение в базовый состав модификатора бинарного действия (Na_2SiF_6) сопровождается интенсивным формированием фазы плагиоклаза (Пл). Стекловидная фаза отмечается как рентгеноаморфная масса в области углов 20...26 ° (рис. 2), что позволяет сделать вывод о частичном расплавлении минералов исходного опочного вещества.

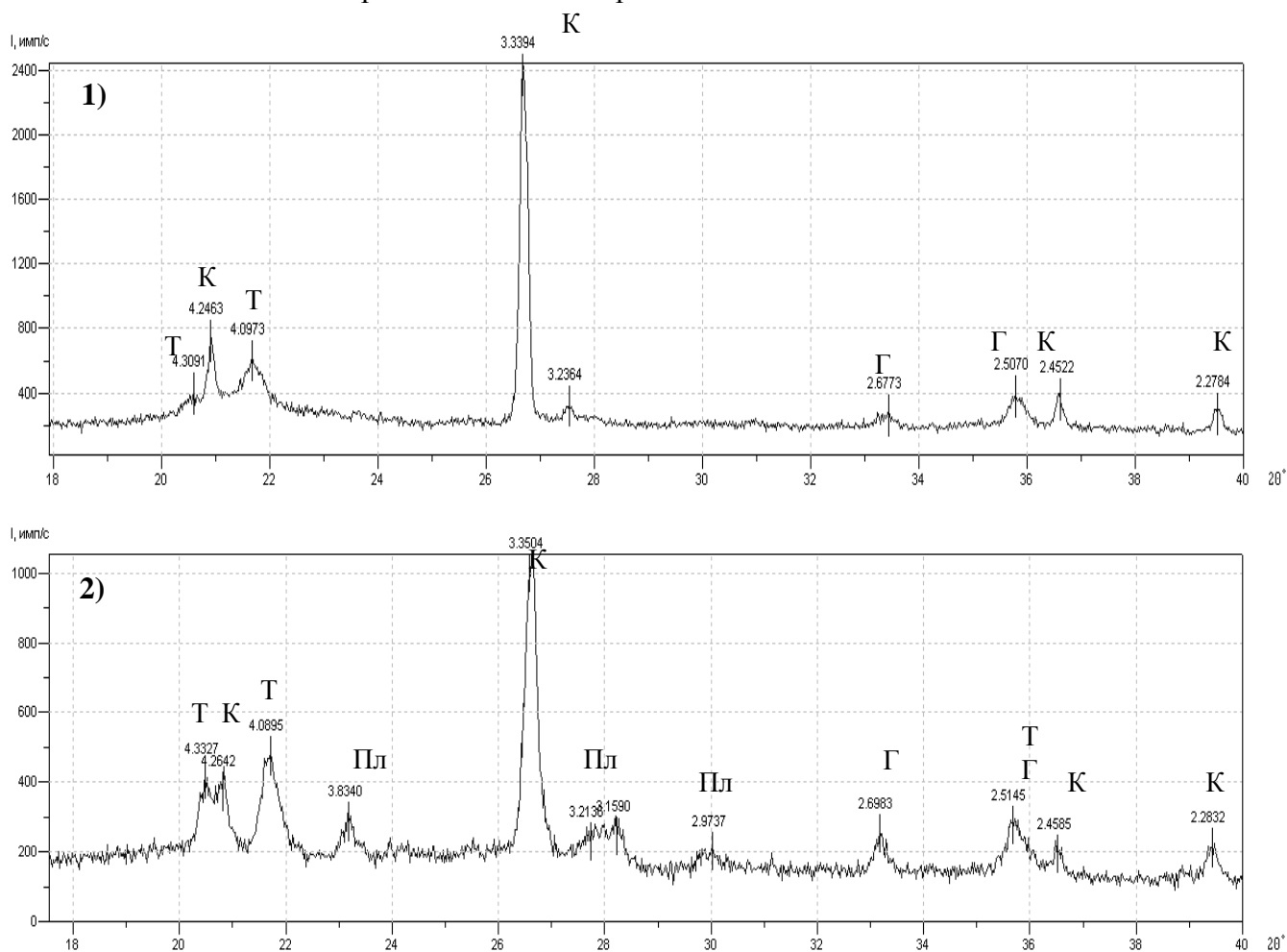


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, обожженных при 900 °С:

1 – опока (100 %); 2 – то же с добавкой Na_2SiF_6 (20 % по массе)

В ходе проведенных физико-механических испытаний образцов разработанного материала были получены следующие показатели основных физико-механических свойств стеклокомпозита (таблица).

Показатели свойств стеклокомпозита

Наименование показателя	Матрица	
	базовый состав	базовый с добавкой оптического стекла
Прочность при сжатии, МПа	50	75
Водопоглощение, мас. %	1,2	0,15
Средняя плотность, кг/м ³	2100	2600
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,65	0,43
Морозостойкость	35	Более 50

Анализ полученных данных показывает, что разработанные материалы обладают комплексом конкурентоспособных эксплуатационных свойств. Пониженная теплопроводность отдельных составов объясняется наличием в них РbО, высокая атомная масса которого препятствует быстрому распространению теплового потока по стекловидной фазе.

Заключение. В результате проведенных исследований разработан метод проектирования составов стеклокристаллических материалов с заданными прочностными и теплопроводящими показателями.

Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден способ подбора модификаторов многофакторного действия на основе Na-содержащих веществ. Экспериментальная проверка реализуемости предлагаемых решений была осуществлена с использованием рентгеноструктурного анализа, а также путем прямых физико-механических испытаний. Установлено, что применение предлагаемого подхода позволяет существенно улучшить прочность на сжатие (до 50 %), при одновременном снижении коэффициента теплопроводности стеклокомпозита (на 35 %).

Список литературы

1. Береговой В.А. Эффективные пенокерамобетоны общестроительного и специального назначения: диссертация ... доктора технических. – Пенза: ПГУАС, 2012. – 418 с.
2. Береговой В. А. Жаростойкие пенобетоны / В. А. Береговой, Н.А. Прошина, Е.В. Королев. – Пенза: ПГУАС, 2007. – 111 с.
3. Береговой В. А. Стеклокристаллические материалы на основе кремнистых пород / В.А. Береговой, Д.С. Сорокин // Региональная архитектура. – 2015. - №1. – С. 54-57.

4. Береговой В. А. Эффективные теплоизоляционные материалы с регулируемыми декоративными свойствами на основе опочных горных пород /В.А. Береговой, Д.С. Сорокин, А.М. Береговой // Региональная архитектура. – 2014. - №2. – С. 84-58.
5. Бутт Л.М. Технология стекла/ Л.М. Бутт, В.В. Поляк. – М.: Из-во лит-ры по строительству, 1971. – С. 367.
6. Дудеров Ю.Г. Расчеты по технологии керамики. Справ. пособие [Текст]/ Ю.Г. Дудеров, И.Г. Дудеров. – М.: Стройиздат, 1973. – 80 с.
7. Крейт Ф. Основы теплопередачи/ Ф.Крейт, У. Блэк. – М.: Мир. – 1983. – 512 с.
8. Масленникова Г.Н. Керамические материалы/ Г.Н. Масленникова, Р.А. Маладзе, С. Мидзута, К. Кщумото. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.

Рецензенты:

Хвастунов В.Л., д.т.н., профессор кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза;

Вернигорова В.Н., д.х.н., профессор кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза.