

Х. О. Геворкян и П. А. Товмасян

## О применении шоржинского серпентинита в керамике

Развитие огнеупорной промышленности в нашей стране вызвало большой интерес к новым видам керамического сырья и в том числе к месторождениям магнезиально-силикатных пород; последние стали предметом многочисленных исследований.

Для научного обоснования применения магнезиально-силикатных пород в керамике большое значение имели работы Андерсена, Боуэна и Шерера [1, 2] по исследованию диаграмм состояния магний-силикатных систем.

В Советском Союзе физико-химические основы технологии форстеритовых изделий были разработаны в результате исследований Бережного [3, 4] и его сотрудников.

По данным диаграммы состояния [2] в системе  $MgO-SiO_2$  имеются два безводных соединения — ортосиликат-форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$  и метасиликат-клиноэнстатит  $MgO \cdot SiO_2$ ; первый из них отличается высокой огнеупорностью и на его основе получают форстеритовые огнеупоры. Широко распространена в природе группа гидросиликатов магния, являющихся продуктами изменения безводных силикатов магния под действием воды и углекислоты. Среди гидросиликатов магния большой интерес представляет серпентин  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

В результате исследований Харьковского института огнеупоров [5] была установлена пригодность шоржинского серпентинита для производства форстеритовых огнеупоров; полученные при этом форстеритовые кирпичи имели следующие показатели:

Предел прочности при сжатии . . . . .	615 кг/см <sup>2</sup>
Пористость . . . . .	22,9%
Температура начала деформации под нагрузкой	1660°
Термостойкость (число теплосмен) . . . . .	8
Огнеупорность . . . . .	1750—1770°
Объемный вес . . . . .	2,60—3,06 г/см <sup>3</sup>

На основании положительных результатов исследований Харьковского института огнеупоров в настоящее время разрабатывается вопрос об организации в АрмССР производства форстеритовых огнеупоров. Однако при этом выясняется, что требования огнеупорной промышленности к качеству сырья столь высоки, что не все разновидности шоржинского сырья могут быть использованы для производства форстеритовых огнеупоров, а только богатые окисью магния ( $MgO > 37\%$ ).

В связи с этим возникает задача одновременного использования менее ценных разновидностей сырья. С этой целью были выполнены некоторые исследования для выявления новых возможностей промышленного использования сырья шоржинского месторождения. К числу этих работ относится и данное исследование по применению шоржинского серпентинита в качестве сырья для керамической промышленности.

Задача эта тем более актуальна, что существующие в республике керамические заводы в основном работают на завозном сырье. Важнейшие виды керамического сырья—огнеупорные глины, каолины и полевые шпаты завозятся с месторождений Украинской ССР и других областей страны.

В данной работе изучены опытные керамические массы, приготовленные на основе шоржинского серпентинита. Кроме того, в состав этих масс включали измельченный туф и пластичную глину.

Прежде чем привести результаты испытания трехкомпонентных керамических масс на основе серпентинита, туфа и глины, рассмотрим поведение этих трех видов сырья при обжиге на разные температуры.

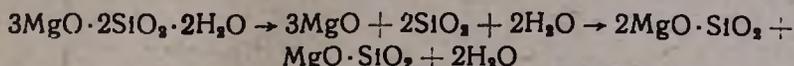
### Изменения серпентинита при нагревании

Вопрос о физико-химических процессах, происходящих в серпентините при обжиге был предметом многочисленных исследований методами микроскопического, рентгеноструктурного и термического анализа. Тем не менее, до сих пор еще нет общепринятого толкования этих процессов. Противоречивость данных многих исследований по этому вопросу объясняется как сложностью состава и тонкодисперсностью изучаемых кристаллических фаз, так и неодинаковостью условий выполнения опытов в разных исследованиях.

Данные по термическому анализу серпентинитов приводятся в работах Кайера [6], Рудневой [7], Соболева [8], Мчедлов-Петросяна [9], Бадалова и Рабаева [10], Нагорного и Соболева [11] и других исследователей.

По разноречивым данным этих исследователей на термограммах антигоритовых серпентинитов большей частью наблюдаются два основных тепловых эффекта: I—эндотермический при 630—700° и II—экзотермический при 750—825°, причем по Кайеру [6] для хризотиловой разновидности серпентинита наблюдается лишь один эндотермический эффект при 650°. Указанные тепловые эффекты обусловлены физико-химическими изменениями серпентинита при нагревании. Для объяснения природы этих процессов исследователями-керамистами были высказаны различные толкования. По данным Будникова и Бережного [3,12], при обжиге серпентинита при температуре от 300 до 600° происходит его дегидратация, связанная с разрушением решетки

серпентинита и образованием свободных окислов; при дальнейшем повышении температуры окислы взаимодействуют с образованием силикатов магния в следующей последовательности



На рисунке 1 представлен фазовый состав серпентинита в зависимости от температуры по Будникову и Бережному [12].

По данным Нагорного и Соболева [11], Кайера [6], Мчедлов-Петросяна [9] распад на свободные окислы не происходит, а образуются новые промежуточные соединения, о составе которых имеются весьма противоречивые данные.

Таким образом, хотя и промежуточные от 300 до 900° процессы еще не получили общепринятого толкования, тем не менее, на основании данных большинства исследований можно считать установленным, что продукт обжига серпентинита в области 1000—1100° содержит в основном форстерит, кристобалит и стекловидную фазу, а при нагреве выше 1100° появляется метасиликат магния.

Для изучаемого нами серпентинита шоржинского месторождения мы исследовали свойства продуктов его обжига при разных температурах.

Для опытов применяли пробы, полученные из шоржинского месторождения в виде кусков серого или зеленовато-серого цвета. Химический состав исследуемых проб представлен в таблице 1.

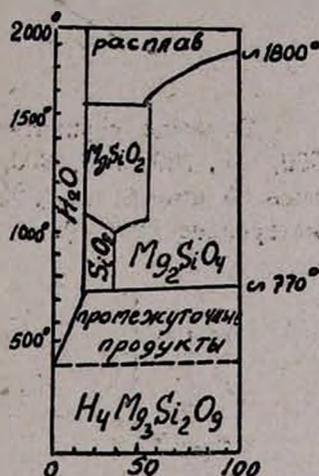


Рис. 1.

Таблица 1

Окислы	Содержание в %
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40,29—40,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,20—0,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,28—11,05
CaO . . . . .	2,25—3,05
MgO . . . . .	35,50—36,12
ппп . . . . .	10,40—12,04

По минералогическому составу изучаемый материал в основном состоит из хризотил-серпентина; лишь в небольших количествах присутствуют магнезит, тальк и хромит.

Приведенная на рисунке 2 термограмма изучаемого образца серпентинита показывает наличие четкого эндотермического теплового эффекта с температурой начала 670° и максимума при 770°.

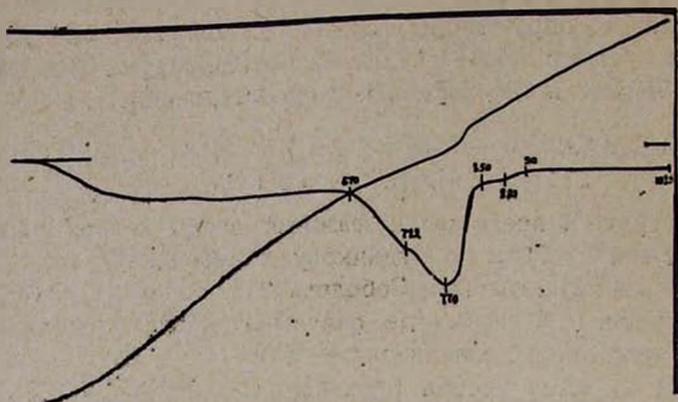


Рис. 2.

Образцы серпентинита обжигались при температурах 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1300° и затем определялись объемный вес, усадка и потери при прокаливании обожженных материалов (рис. 3).

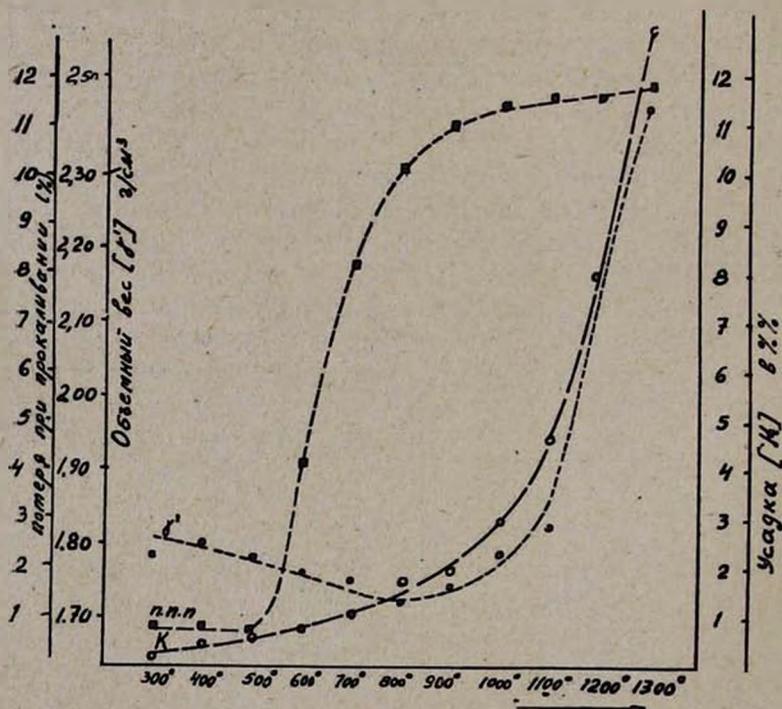


Рис. 3.

Приведенные данные показывают, что дегидратация весьма интенсивно происходит до 800°, что сопровождается некоторым уменьшением объемного веса. При 800° потери при прокаливании составляют 10,16%, т. е. при этой температуре удаляется значительная

часть конституционной воды. При дальнейшем повышении температуры выше  $900^{\circ}$  происходит увеличение объемного веса и усадка: такое уплотнение образцов очень интенсивно происходит выше  $1100^{\circ}$ .

Эти изменения свойств серпентинита при изменении температуры соответствуют физико-химическим процессам, которые происходят при его обжиге.

Полученные данные об изменениях серпентинита при нагревании были использованы для последующих опытов по изучению керамических масс на основе серпентинита; в частности, учитывая его значительные объемные изменения при нагревании, в последующих опытах серпентинит предварительно обжигался при  $1200^{\circ}$ .

### Изменения глины при нагревании

В качестве пластичного компонента в состав опытных масс вводили Часовярскую огнеупорную глину. Вопрос об изменениях глинистого вещества при нагревании был предметом многочисленных исследований; это один из узловых вопросов керамической технологии. Установленные на термограмме глинистого вещества три тепловые эффекта обусловлены теми физико-химическими процессами, которые происходят при обжиге глин.

По данным Келлера и Веселова [13] для Часовярской глины наблюдаются: I—эндотермический тепловой эффект при  $630$ , II—экзотермический эффект при  $930$  и III—экзотермический эффект при  $1140^{\circ}$ .

Физико-химическая природа этих процессов подробно рассмотрена в одной из наших предыдущих работ [14] и поэтому ограничимся установлением, что в интересующей нас температурной области от  $1100$  до  $1200^{\circ}$  продуктами обжига глинистого вещества должны быть муллит в тонкодисперсном состоянии и аморфный кремнезем (избыточный после муллитизации).

### Изменения туфа при нагревании

Месторождения туфа широко распространены в нашей республике. Этот материал благодаря своим хорошим физико-химическим свойствам получил широкое применение в строительстве в качестве стенового материала. Добыча и обработка туфа вызывают на карьерах большое накопление отхода в виде измельченного туфа.

В результате исследования поведения тонкоизмельченного туфа в керамических массах были сделаны следующие выводы:

а) При нагревании туфа происходит уплотнение его и повышение механической прочности. В результате образования жидкой фазы масса становится беспористой, происходит спекание;

б) По плавкости и по физико-механическим свойствам обожженных образцов туф следует отнести к группе непластичного, легкого керамического сырья и он может найти применение в качестве де-

шевого сырья для производства некоторых видов керамических изделий.

### Исследование керамических масс, полученных на основе серпентинита

Обобщая вышеприведенные данные о поведении серпентинита, глины и туфа при нагревании можно установить, что в изучаемых нами трехкомпонентных керамических массах в температурной области 1050—1200° структурными элементами керамического черепка должны быть следующие:

I. *Кристаллические фазы*—муллит в субмикроскопическом состоянии, форстерит и кристобалит.

II. *Стекловидная фаза*—весьма сложного состава, включающая различные стекла, образованные в результате высокотемпературного взаимодействия туфового стекла с аморфным кремнеземом из глины и легкоплавкими примесями, вносимыми глиной и серпентинитом.

Наличие значительного количества стекловидной фазы в керамической массе будет способствовать спеканию его во время обжига. С другой стороны, образующиеся при обжиге весьма огнеупорные кристаллические фазы—муллит и форстерит должны служить стойким кристаллическим скелетом черепка, обуславливая его высокие физико-механические свойства.

Положительное значение черепка такой структуры подтвердилось результатами испытаний, показавших высокие физико-механические свойства изучаемого керамического черепка.

Вышеприведенные данные послужили основой для испытания опытных керамических масс, включающих серпентинит, глину и туф.

В таблице 2 приведены химические составы туфовой лавы арктического месторождения и глины часовярского месторождения, применявшихся для опытных масс. Состав серпентинита приведен в таблице 2.

Таблица 2

Оксиды	Глина огнеупорная	Туфовая лава
	содержание в них оксидов в %	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	49,00	63,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : . . . . .	34,42	17,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,23	4,03
CaO . . . . .	0,85	3,01
MgO . . . . .	0,78	0,65
ппп . . . . .	11,53	0,48

Учитывая значительное содержание водных силикатов магния в составе изучаемых материалов, кусковой серпентинит предварительно обжигался при 1200° с выдержкой в течение трех часов. Все составные материалы измельчались в шаровой мельнице до остатка на сите 10000 отв/см<sup>2</sup> не более 3%.

Составы изучаемых масс приведены в таблице 3.

Таблица 3

Составы	Весовое содержание в %/о		
	серпентинит	глина	туфовая лава
М-А . . .	40	30	30
М-Б . . .	50	30	20
М-В . . .	55	30	15
М-Г . . .	60	30	10

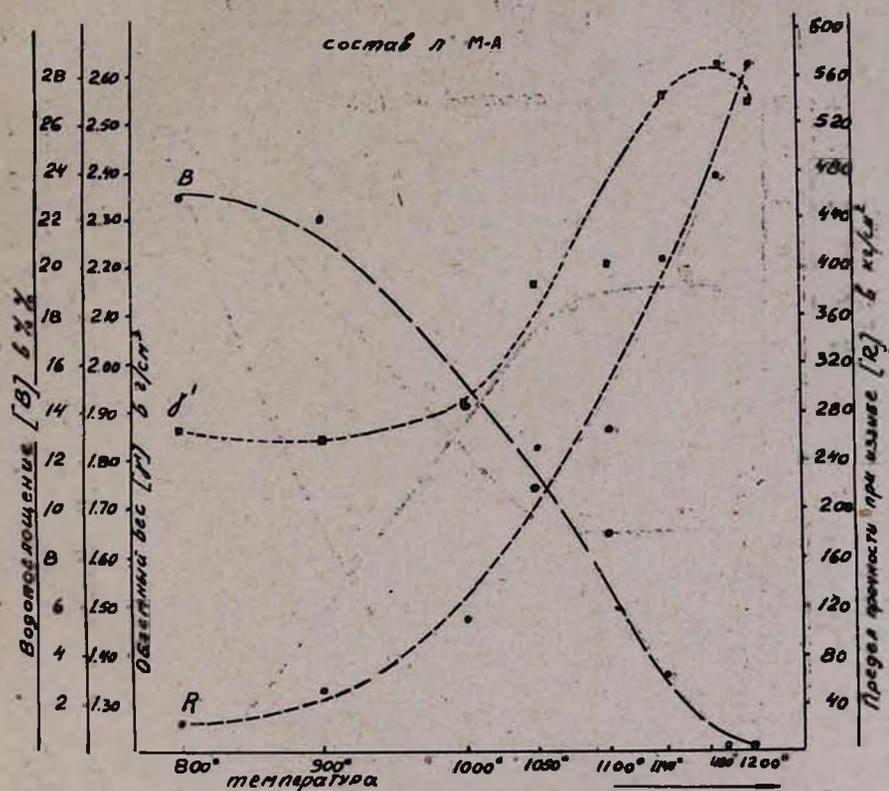


Рис. 4.

Массы приготавливались мокрым помолом в фарфоровой мельнице, с последующим высушиванием шликера. Образцы размером  $11 \times 1,2 \times 1,2$  см изготовлялись из массы с влажностью 8%, прессованием при давлении  $150 \text{ кг/см}^2$ . После высушивания из каждой массы по 8 штук образцов обжигались при температурах 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1140, 1180, 1200°, с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа.

На рисунках 4—7 приведены результаты испытаний обожженных образцов.

В таблице 4 приведены результаты определения огнеупорностей и интервалов спекания для тех же составов; при этом за температуру спекания принимали температуру, при которой водопоглощение обожженных образцов составляло не более 3—4%.

Таблица 4

Составы	Огнеупорность в °С	Т. спекания в °С	Интервал спекания
М—А . . .	1280	1140	140
М—Б . . .	1300	1140	160
М—В . . .	1310	1180	130
М—Г . . .	1320	1180	140

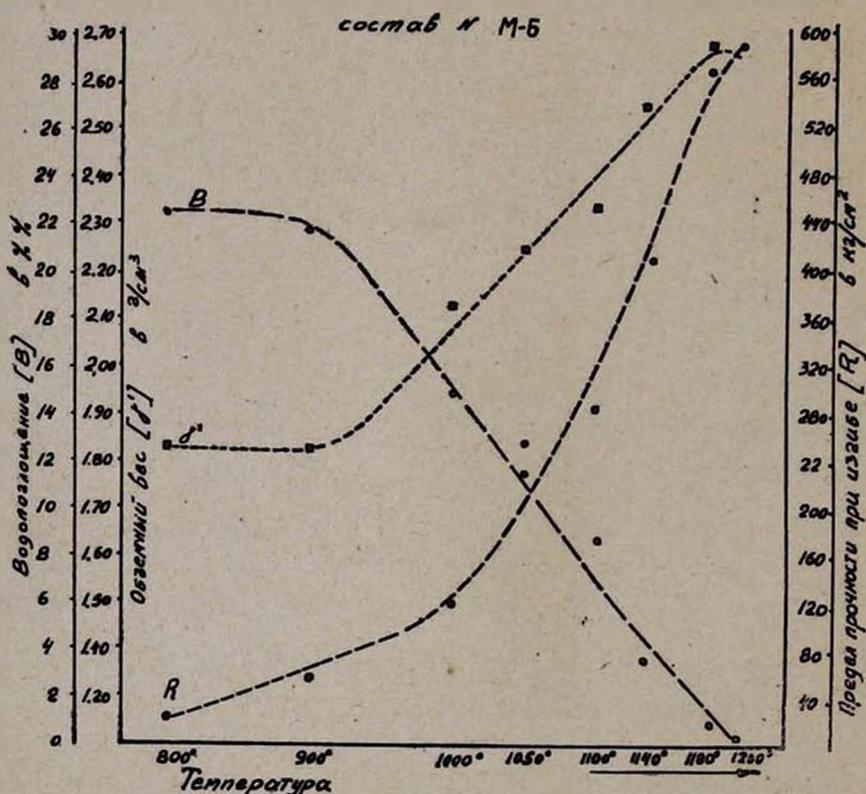


Рис. 5.

Полученные результаты испытаний показывают, что керамические массы, приготовленные на основе серпентинита, после обжига выше 1000° образуют черепок, по своим свойствам соответствующий изделиям строительной керамики.

В соответствии с результатами лабораторных исследований в заводских условиях были изготовлены керамические метлахские плитки на основе шоржинского серпентинита. Практическое значение

этих опытов обуславливается тем, что в республике в ближайшие годы будет организовано производство керамических плиток, в связи с чем представляет интерес изыскание местного сырья для их производства.

Для изготовления плиток была применена масса М—Б (табл. 3), которая по вышеприведенным данным лабораторных исследований ха-

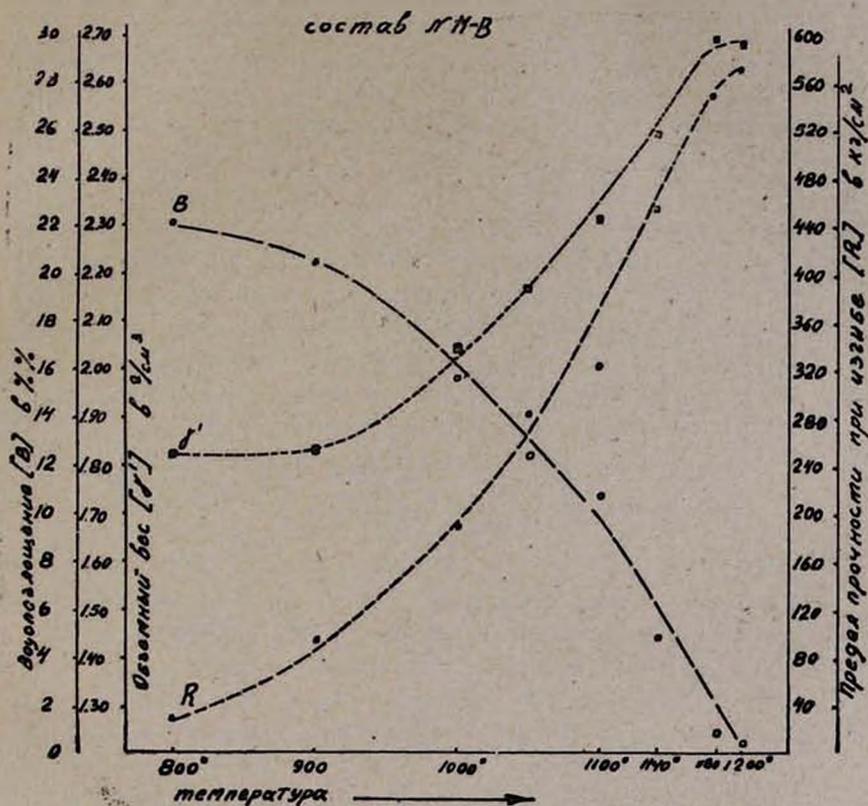


Рис. 6.

рактеризуется как удовлетворительными физико-механическими свойствами обожженной продукции, так и достаточно большим интервалом спекания ( $\Delta t = 160^\circ$ ). Из выбранной массы были отформованы плитки прессованием на гидравлическом прессе при давлении  $150 \text{ кг/см}^2$ ; влажность массы в рабочем состоянии была  $8\%$ . Размеры плиток  $100 \times 100 \times 8 \text{ мм}$ .

После естественной сушки в течение двух суток плитки укладывались в капсулы для обжига. Обжиг производился в заводском горне периодического действия. Три капсулы с опытными образцами помещались в горн в разных температурных условиях. Для контроля температуры внутри каждого капсулы помещались соответствующие пирометры. Кроме того, температурный режим горна проверялся платино-родиевой термопарой.

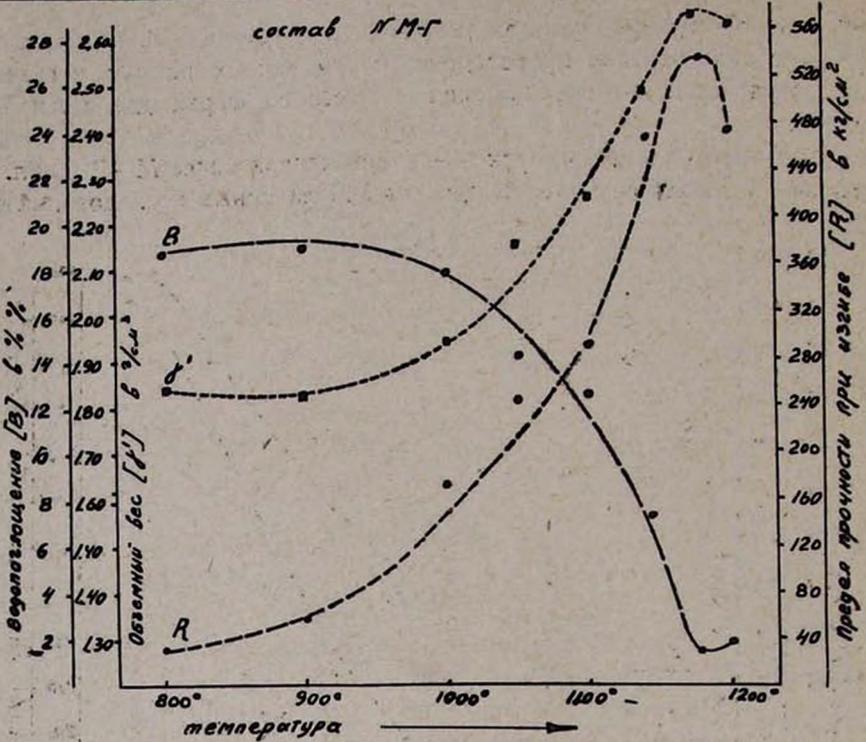


Рис. 7.

Обожженные в заводском горне плитки подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ-6787-53.

Результаты испытаний плиток приведены в таблице 5.

Таблица 5

Вид испытания	Для опытных плиток, обожженных при t. в °C			По ГОСТ-у 6787-53 для 1-го сорта	Для плиток Харьковского завода
	1130	1170	1190		
Сопротивление истиранию (потеря веса в г/см²)	0,01	0,07	0,014	≤ 0,10	—
Водопоглощение в %	2,39	0,81	0,74	≤ 4,0	—
Показатели внешнего вида: отбитые углы, трещины, зазубрины, „мушки“, искривления	нет	нет	нет	не допускаются	—
Предел прочности при ударе (кг·см / см²)	0,06	0,09	0,06	—	0,03
Объемный вес (г/см³)	2,60	2,65	2,64	—	2,52

Для испытаний, не предусмотренных по ГОСТ-у (предел прочности при ударе и объемный вес) для сравнения в одинаковых условиях испытывались плитки Харьковского плиточного завода.

На основании вышеприведенных данных можно сделать следующие выводы:

1) Керамические массы, содержащие 50—60% серпентинита, при обжиге выше 1100° подвергаются спеканию, причем для составов М—В и М—Г спекание происходит при температуре 1180°, а для составов М—А и М—Б с максимальным содержанием туфового порошка спекание наступает при 1140°. Увеличение содержания серпентинита при одновременном уменьшении содержания туфового порошка повышает температуру спекания.

2) Интенсивное уплотнение массы и повышение механической прочности наблюдается при обжиге выше 900°; температурная область обжига колеблется в пределах 1000—1200°. Повышение температуры обжига до 1220° и выше вызывает искривления и последующее вспучивание образцов.

3) В составе керамической массы туфолава играет роль плавня, который способствует спеканию. Спекание легче наступает в массах с максимальным содержанием 20—30% туфолавы.

4) Изученные массы на основе серпентинита при обжиге выше 1000° образуют керамический черепок, физико-механические свойства которого соответствуют свойствам изделий строительной керамики.

5) При обжиге в температурном интервале 1000—1100° образуются продукты, соответствующие керамическим изделиям с пористым черепком; в температурном интервале 1140—1200° образуются продукты, соответствующие каменно-керамическим изделиям.

6) Серпентинит может найти применение в производстве изделий строительной керамики в качестве огнеупорного оттощающего компонента сырьевой смеси.

7) Заводские опыты показали, что опытные керамические (метлахские) плитки, изготовленные на основе шоржинского серпентинита и обожженные в заводском горне периодического действия, по своим физико-механическим свойствам отвечают требованиям ГОСТ-6787-53 на керамические плитки для полов.

8) Испытание опытных плиток, обожженных в заводском горне при разных температурах (1130, 1170 и 1190°), показало, что оптимальные свойства изделий получают обжигом в температурной области 1130—1170°.

9) Серпентинит может найти промышленное применение для производства изделий строительной керамики в качестве оттощающего компонента сырьевой смеси. Как лабораторными, так и заводскими опытами установлена возможность производства керамических (метлахских) плиток на основе серпентинита.

Խ. Հ. Գեվորգյան և Պ. Ա. Թովմասյան

ԿԵՐԱՄԻԿԱՅՈՒՄ ՇՈՐԺԱՅԻ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒՅՁԱՆ  
ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գատարված լաբորատորիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ Շորժայի սերպենտինիտի գործադրության նոր բնագավառներ, այդ թվում ցուլց է տրված, որ նա կարող է գործադրվել կերամիկական արդյունաբերության մեջ՝ որպես հումք կերամիկական սալիկների ստացման համար:

Ուսումնասիրված են սերպենտինիտի փոփոխությունները՝ տարբեր ջերմաստիճաններում թրծելիս:

Սերպենտինիտի, կալի և սուլֆի խառնուրդներից գործարանային պայմաններում պատրաստված են կերամիկական սալիկներ: Այդ սալիկների փորձարկումը ցույց է տվել, որ նրանք բավարարում են գոյություն ունեցող ստանդարտի պահանջներին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. N. Andersen, N. L. Bowen, Z. anorg. allg. Chem. 87, 283 (1914).
2. N. L. Bowen, S. F. Schairer, Am. J. Sci. 29, 151 (1935) [C. A. 29, 4250<sup>o</sup> (1935)].
3. А. С. Бережной, ЖПХ 6, 800 (1940).
4. А. С. Бережной, Огнеупоры 4, 147 (1955).
5. Е. П. Маркевич. Отчеты Всесоюзного научно-исследовательского института огнеупоров (Харьков) по темам № 75 (1954) и 834 (1955).
6. S. Caillere, Bull. Soc. France Mineral. 59, 163 (1936).
7. А. В. Руднева, Огнеупоры 1, 54 (1939).
8. В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов. Львов 1950.
9. О. П. Мчедлов-Петросян, Огнеупоры, 9, 406 (1950).
10. С. Т. Бадалов, Э. Е. Рабаев, ДАН УзССР 11, 9 (1954).
11. А. И. Нагорный, Е. Д. Соболев, Огнеупоры 2, 81 (1953).
12. П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах. Промстройиздат, Москва 1949.
13. Э. К. Келлер, Э. И. Васелова, Огнеупоры 6, 249 (1951).
14. X. Օ. Գեւորկյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 5—6, 59 (1944).