

В. П. Ильина, Б. Н. Клабуков

ПОЛЕВОШПАТОВОЕ СЫРЬЕ КАРЕЛИИ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗУЧЕНИЯ ЕГО ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Большое значение для решения проблемы обеспечения керамических предприятий полевошпатовым сырьем отводится изучению физико-технических свойств новых видов полевошпатового сырья, получаемого из гранитов, щелочных и нефелиновых сиенитов, и из техногенных видов минерального сырья.

Полевые шпаты (и их заменители) вводят в керамические массы для образования стеклофазы. В зависимости от функциональной возможности полевошпатового сырья к нему предъявляют различные требования: к составу – относительно высокая массовая доля оксидов калия и натрия при их определенном соотношении и ограниченная массовая доля оксидов железа, титана, кальция, магния, кварца, а также к физико-техническим свойствам, обеспечивающим свойства фарфора, – определенные значения рН и термического коэффициента линейного расширения, а для электротехнического фарфора – электросопротивление, диэлектрические потери и диэлектрическую проницаемость в соответствии с ГОСТ 2484-85. В полевошпатовом сырье оксиды калия и натрия изоморфно замещаются, но, как правило, один из щелочных оксидов является преобладающим и оказывает более сильное влияние на свойства фарфора и глазури (Августиник, 1975; Ильина, 1997).

Богатые калием микроклиновые пегматиты Чупино-Лоухской группы месторождений и Приладожья (Луликко) широко используются в составах электротехнического фарфора (в высоковольтном фарфоре 32–45% масс. калиевого полевого шпата). Калиевые полевые шпаты в фарфоре образуют стеклофазу, от количества, фазового и минералогического состава которой зависят диэлектрические свойства электротехнического фарфора. Связь диэлектрической проницаемости пегматитов Чупино-Лоухской группы месторождений с их составом отмечалась ранее в статьях (Голод и др., 1975; Холодок и др., 1977).

В данной работе выполнены исследования электрических свойств, термического коэффициента линейного расширения, рН, полученных в результате обогащения нетрадиционных видов кварцполевошпатового сырья – калиевой геллефлинты, кварцевых порфиров, сиенитов, гранитов-аплитов, и сравнение их с традиционными для керамики – пегматитами, с целью определения функциональных возможностей применения новых типов технологического сырья.

Составы и физико-технические свойства полевошпатовых пород приведены в таблице.

Электрические характеристики полевошпатового сырья

Электрические свойства (диэлектрическая проницаемость – ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь – $\operatorname{tg} \delta$ и электросопротивление – $\lg \rho$) изучались на спеках (материал в стеклообразном состоянии, в том виде, в котором он находится в фарфоре), приготовленных из тонкоизмельченного (размер частиц 0,063 мм) порошка обогащенных кварцполевошпатовых пород путем плавления их в тиглях при 1350 °С. Образцы для измерения подготовлены шлифованием спёков на абразивном круге до размеров – диаметр 20–25 мм, высота 2–3 мм. Измерение величин ϵ , $\lg \rho$, $\operatorname{tg} \delta$ проводили с использованием моста емкостью Е-7-8; рабочая частота 1000 Гц, температура 20 °С (измерения выполнены Б. Н. Клабуковым). Расчет электрических свойств осуществлялся с введением добавочного коэффициента для учета дополнительной емкости на не покрытых электродами участках образца по формулам, соответственно:

диэлектрическая проницаемость:

$$\epsilon = \kappa_1 \kappa_2 c,$$

где $\kappa_1 = 1,14$ – коэффициент датчика, κ_2 – коэффициент толщины образца, c – емкость образца;

удельное электрическое сопротивление:

$$\lg \rho = \kappa/g \cdot l,$$

где $\kappa = 33,55$ – коэффициент датчика, g – проводимость, l – толщина образца;

диэлектрические потери:

$$\operatorname{tg} \delta = 0,175 \cdot g/c,$$

где c – емкость образца, g – проводимость.

Результаты измерения электрических свойств полевошпатовых пород приведены в таблице, а зависимость изменения ϵ , $\lg \rho$, $\operatorname{tg} \delta$ от количества микроклина и плагиоклаза в спеке представлена на рис. 1–3.

Электрическим параметром минерала, характеризующим его способность поляризоваться в электрическом поле, является диэлектрическая проницаемость – ϵ . Значение диэлектрической проницаемости спёков исследованных пород (№ 1–12), по экспериментальным данным, колеблется в пределах 3,26–8,1. Диэлектрическая проницаемость полевошпатовых

Составы и физико-технологические свойства полевошпатовых пород

Технологический тип	Месторождения полевошпатового сырья		Минеральный состав, масс. %				Электрические свойства				ТКЛР $\times 10^{-6}$ /град.		pH	
	Район	Месторождение	№ п/п	Q	Mi	Pl	Кол-во образцов	ϵ	$\rho \times 10^{10}$ Ом·см	tg δ	400 °С	700 °С		
Пематит	Чупино-Лоухский	Хетоламбино, ж.99	1	2,5	70,0	27,5	4	7,70	—	—	7,70	—	9,67	
		Уракко, пр. 145/80	2	28,6	64,1	7,3	3	7,53	0,94	0,148	7,93	11,21	9,08	
	Приладожье	Кив-Губа	3	24,2	61,3	14,5	4	7,35	1,00	0,062	7,72	9,96	9,85	
		Яккима, пр. 45/80	4	27,2	49,8	23,0	3	6,20	0,95	0,900	8,10	10,83	9,83	
	Улялегское поле	Кюрьяла	Лупикко	5	27,8	46,6	25,6	3	5,73	1,00	0,127	8,51	12,93	9,82
				6	7,1	58,0	34,9	4	7,00	2,10	0,027	7,90	10,55	8,84
Вулканиит	Беломорский	Роза-Ламби	7	44,0	44,2	11,8	4	5,40	0,85	0,160	8,08	10,71	7,10	
	Калевальский	Костомукша	8	24,2	68,0	7,8	4	7,70	1,23	0,050	9,15	11,75	10,0	
Сиенит	Лоухский	Елетьозеро	9	23,1	53,5	31,4	4	6,65	1,51	0,032	7,83	9,98	9,80	
	Приладожье	Элисенваара	10	12,8	43,0	54,2	3	3,26	2,00	0,025	8,00	11,23	8,25	
Гранит-аплит	Лоухский	Елетьозеро	11	29,1	Or-30,8	40,4	3	3,87	0,85	0,207	7,89	10,5	7,98	
		Слюдозеро	12	22,0	Or-11,1	66,9	3	4,02	1,32	0,034	7,84	11,01	9,76	
Пегматит-гранит	Мамско-Чуйское	Мамское, Б. Северный	13	9,0	71,0	20,0		7,5			7,78			
	Енское	Риколатва	14	10,1	69,5	26,4		7,0			7,52		8,4	
	Средняя Азия	Лянгарское	15	15,5	47,7	36,8		5,6			7,82			
	Казахстан	Караоткельское	16	2,5	58,7	38,8		7,7			7,76			
	Уральское	Мальшевское	17	43,6	29,3	27,1		5,6			7,80			
	Финляндия	Кемии (FFF)	18	8,0	37,0	55,0							8,3	
				5,0	50,0	45,0							8,3	

пород других месторождений (№ 13–18), приведенных в таблице, изменяется от 5,6 до 7,7, а по результатам Е. В. Рожковой, представленным в литературе (Голод и др., 1975), равна 5,6–6,3, это значит, что диапазон изменения ϵ спеков исследованных кварцполевошпатовых пород находится в пределах известных значений. Анализ полученных значений диэлектрической проницаемости показал, что ϵ в значительной степени зависит от минералогического состава. Установлено, что основное влияние на величину диэлектрической проницаемости оказывают микроклин и кварц. Высокое, в отличие от других пород, количество кварца (44 масс. %) в вулканитах месторождения Роза-Ламби (спек № 7) способствует снижению ϵ спека до 5,4 дтн/см².

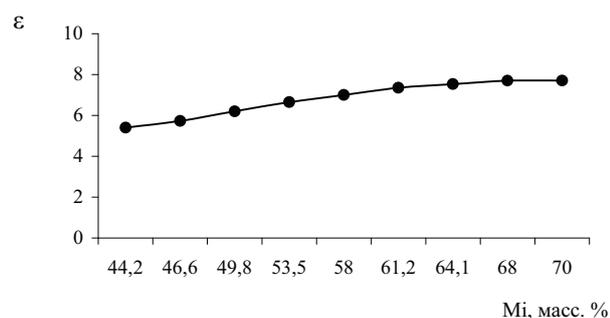


Рис. 1. Зависимость изменения диэлектрической проницаемости спеков от количества микроклина в кварцполевошпатовых породах

Как видно на рис. 1, характер изменения ϵ спеков зависит от количества микроклина как в традиционных пегматитах (спек № 1–5), так и в сиенитах, гранитах, вулканитах (спек № 6–12). Диэлектрическая проницаемость спеков плагиоклазовых пород (№ 10–12, табл.) ниже, чем спеков микроклинов (3,26–4,02), что, по-видимому, связано с наличием большого количества кварца и ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в спеках № 11–12

и ионов Ba^{2+} в спеке № 10, так как в диэлектриках электропроводимость ионов K^+ и Na^+ выше, чем ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

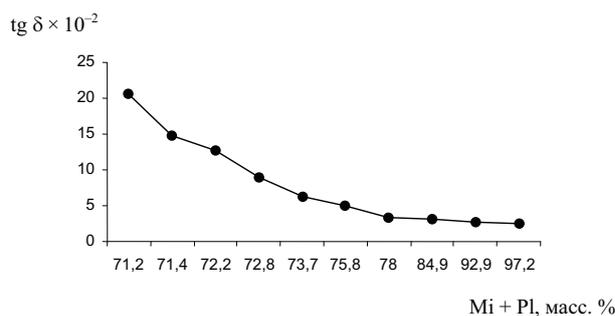


Рис. 2. Зависимость тангенса диэлектрических потерь спеков от состава кварцполевошпатовых пород

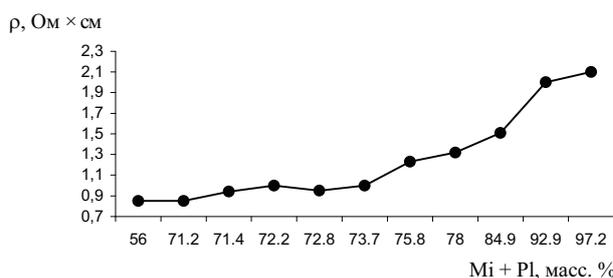


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления спеков от состава кварцполевошпатовых пород

Как видно на рис. 2, высокое содержание микроклина и плагиоклаза в полевошпатовых породах обуславливает низкий тангенс угла диэлектрических потерь в спеках: (№ 8) калиевой геллефлинты – 0,050, (№ 10) сиенита – 0,025–0,032, (№ 6) пегматита (Кюрьяла) – 0,027 – и повышает их электросопротивление (рис. 3) (1,23, 2,0, 2,10 $\times 10^{10}$ Ом·см), что

соответствует параметрам ГОСТ 2484-85 для электрофарфора: диэлектрическая проницаемость – не выше 7, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,030, электросопротивление – $1-2 \times 10^{12}$. Низкие диэлектрические потери (0,025) и высокое электросопротивление $2,0 \times 10^{10}$ Ом · см характерны для сиенитов Элисенваары, отличающихся высокой суммой микроклина и плагиоклаза (97 масс. %). По результатам изучения электрических свойств кварцполевошпатовых пород установлено, что высокие значения диэлектрической проницаемости характерны для спеков пегматитов Хетоламбино (7,7) и калиевой геллефлинты (7,7). Низкий тангенс угла диэлектрических потерь (0,025) и высокое удельное электрическое сопротивление ($2,0 \times 10^{10}$ Ом · см) отмечаются у сиенитов Элисенваары. По полученным данным наиболее перспективным кварцполевошпатовым сырьем для электрофарфора можно считать сиениты Элисенваары.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР)

Керамические изделия в результате нагрева расширяются, а после охлаждения принимают первоначальный объем. Это термическое расширение, называемое иногда «обратимым», отличается от дополнительного «остаточного» расширения, в основе которого лежит изменение фазового состава и структуры черепка. От термического расширения зависит величина напряжений, возникающих в керамическом материале при быстрых нагревах и охлаждениях его, поэтому оно оказывает сильное влияние на термическую устойчивость изделий. Термическое расширение фарфора зависит от химико-минералогического состава материала, в том числе и от полевошпатового сырья, образующего стеклофазу. Параметром, характеризующим термическое расширение керамических изделий, является термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

Измерение ТКЛР проводилось на кварцевом dilatометре ДКВ-4 на образцах 55×5 мм, полученных прессованием, измельченных до размера зерен 0,063 мм, с последующим обжигом в силитовой печи при 1350°C . При этом достигалось максимальное значение плотности спеков. Расчет ТКЛР проводился при температурах 400°C , 700°C по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{l_t - l_0}{t_t - t_0} + 55,5 \times 10^{-6} \text{ 1/град.},$$

где t_0 – начальная температура измерения, 50°C ; t_t – конечная температура измерения, 400°C ; l_0 – первоначальная длина образца, мм; l_t – удлинение образца, мм; $5,5 \times 10^{-6}$ – $1/\text{град.}$ – ТКЛР кварцевого стекла.

По результатам измерений (табл.) наблюдается увеличение ТКЛР в отдельных температурных участках. Так, ТКЛР кварцполевошпатовых пород при 400°C находится в пределах $7,10-9,15$, а при 700°C – $9,96-11,75 \times 10^{-6}$ $1/\text{град.}$ Наибольшие значения ТКЛР характерны для геллефлинты (спек № 8): при 400°C – $9,15$ и 700°C – $11,75 \times 10^{-6}$ $1/\text{град.}$ По структуре геллефлинта отличается от пегматитов наличием тонкодисперсного кварца, что способствует быстрому его растворению в стеклофазе. Как видно на рис. 4, кривые № 1, 2, 5 спеков исследованных пород

характеризуются неравномерным ходом термического расширения. Резкое увеличение ТКЛР в области $600-700^\circ\text{C}$ характерно для составов с минимальным содержанием кварца и большим количеством микроклина и плагиоклаза, образующих жидкую фазу с меньшей вязкостью. Большое количество кварца в спеках обуславливает прямолинейный ход (кривые 3, 4, 6, 7) ТКЛР в интервале $600-700^\circ\text{C}$. Минимальное значение ТКЛР ($7,10 \times 10^{-6}$ $1/\text{град.}$) получено на спеке № 7 с максимальным содержанием кварца (44,0 масс. %), а максимальное ТКЛР ($8,9 \times 10^{-6}$ $1/\text{град.}$) – на спеке № 1 с содержанием кварца 2,5 масс. %. Согласно литературным данным (Холодок и др., 1977), зависимость ТКЛР от содержания кварца можно объяснить различием плотностей минералов. Известно, что увеличение плотности минерала приводит к снижению ТКЛР. Так как плотность кварца ($2,65 \text{ г/см}^3$) больше, чем плотность альбита ($2,61 \text{ г/см}^3$) и микроклина ($2,55 \text{ г/см}^3$), то вполне объяснимы и низкие значения ТКЛР в спеках с большим содержанием кварца. Более сложный характер имеет зависимость ТКЛР от соотношения микроклина и плагиоклаза. Увеличение кварца за счет уменьшения содержания полевого шпата (Августиник, 1975), наблюдаемое также в кварцевых порфирах Роза-Ламби, будет способствовать расширению интервала обжига фарфора до 100°C , без деформации изделий.

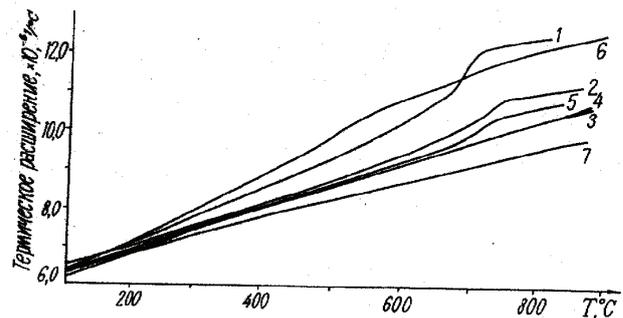


Рис. 4. Зависимость термического коэффициента линейного расширения спеков от температуры:

1 – спек № 1, 2 – № 6, 3 – № 4, 4 – № 5, 5 – № 10, 6 – № 2, 7 – № 7

Приведенные в таблице данные ТКЛР кварцполевошпатовых пород согласуются с результатами исследований А. И. Августиника и др. (1980), определивших тенденцию изменения температурных коэффициентов линейного расширения спеков (№ 13–17) пегматитов разных месторождений в зависимости от количества в них микроклина.

Таким образом, показано, что кварц снижает ТКЛР кварцполевошпатовых пород, о чем свидетельствует отсутствие резких изменений в области $600-700^\circ\text{C}$. Большое количество полевошпатовых минералов (95,0–97,5 масс. %), образующих стеклофазу меньшей вязкости, повышает ТКЛР спеков кварцполевошпатовых пород.

pH суспензии кварцполевошпатового сырья

Взаимодействуя с водой, полевошпатовые минералы в зависимости от входящих в их состав катионов и анионов изменяют кислотность керамического

шликера. Параметром, характеризующим кислотность полевошпатовых пород и технологические свойства шликера (вязкость, плотность обливов, тиксотропия) для отливки керамических изделий, является рН. С увеличением рН повышается тиксотропия шликера. Оптимальная вязкость шликера для огнеупорных изделий достигается при рН 5,5, а для фарфора – при рН 7,5–9,0. По ГОСТ 21119.3-91 для полевошпатовых наполнителей в лакокрасочном производстве рН равен 6–9.

Проведено сравнение значений рН водных суспензий – пегматитов, сиенитов, гранитов, вулканигов. Измерения рН суспензий выполнены потенциометрическим методом на иономере типа И-120.1. Суспензии готовились из тонкоизмельченных проб (размер зерен 0,063 мм) при отношении Т : Ж, равном 1 : 2,5, в соответствии с методикой, представленной в статье Е. В. Копченовой, В. Н. Карюкиной (1969). Результаты измерений рН суспензий полевошпатовых пород приведены в таблице, а на рис. 5 показана связь рН и их состава.

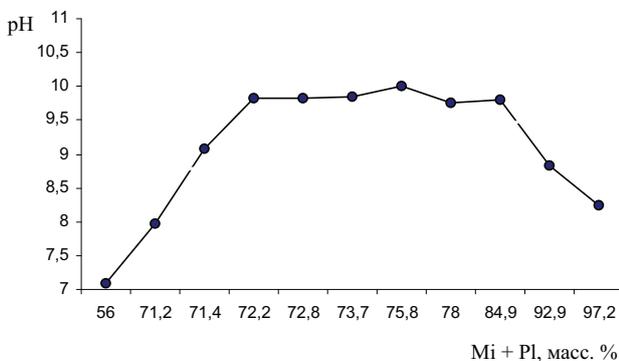


Рис. 5. Зависимость рН суспензий от состава кварцполевошпатовых пород

Общей закономерностью изменения величин рН суспензии горных пород, по результатам исследований В. Н. Карюкиной (1957), является увеличение рН по мере повышения содержания в них щелочных оксидов. Однако сравнительный анализ рН суспензий кварцполевошпатовых пород показал, что не всегда высокое содержание щелочных оксидов приводит к высоким значениям рН. Так, рН сиенитов (8,25; обр. № 10) ниже по сравнению с рН геллефлинты (10,0; обр. № 8), несмотря на более высокое содержание микроклиновых и плагиоклазовых полевых шпатов в сиенитах (97,2 масс. %), чем в геллефлинте (84,9 масс. %). Наиболее близким к сиенитам Элисенваары по значениям рН (8,3) и суммарному количеству полевых шпатов (92–95 масс. %) является полевошпатовое сырье (табл., № 18), выпускаемое в Кемио (Финляндия).

По данным, приведенным в таблице, наибольшие значения рН у суспензий микроклиновых пегматитов месторождений Хетоламбино (9,67) и Лупикко (9,82). Из нетрадиционных видов полевошпатового сырья высокими значениями рН отличается калиевая геллефлинта (10,0). Таким образом, только суммарное количество микроклина и плагиоклаза не дает возможность судить о повышении рН суспензий. Сравнения рН суспензии кварцполевошпатовых пород показали, что большие количества кварца (рН кварца – 6,4–6,9) резко снижают их рН, как это наблюдается у вулканигов Роза-Ламби (рН 7,1).

Наибольшим значениям рН (9,82–10,0), как видно на рис. 5, соответствуют составы суспензий, у которых суммарное содержание микроклина и плагиоклаза находится в пределах 75,8–78,0 масс. %, а количество кварца равно 22,0–24,2 масс. %. Таким образом, рН суспензий кварцполевошпатового сырья зависит не только от суммарного количества микроклина и плагиоклаза, но и от содержания кварца. Эффективным сырьем в качестве наполнителя в строительных и лакокрасочных композициях предположительно является сиенит Элисенваары, так как рН его суспензии равен 8,25 и соответствует рН суспензии полевошпатового наполнителя по ГОСТ 21119.3-91 (рН 6–9) и выпускаемого в Кемио (Финляндия) полевошпатового сырья (рН 8,3).

Выводы

1. Установлено, что высокое содержание кварца (от 29,1 до 44 масс. %) в кварцполевошпатовых породах обеспечивает более низкие значения ТКЛР и плавный ход кривых в интервале 600–700 °С. Высокое содержание кварца в кварцевых порфирах Роза-Ламби будет способствовать широкому интервалу обжига электротехнического и бытового фарфора.

2. Выявлено, что основное влияние на величину электрических свойств – ϵ , $\lg \rho$, $\lg \delta$ – спеков оказывает состав нетрадиционных видов кварцполевошпатовых пород, так же как и для пегматитов. Диэлектрическая проницаемость в большей степени зависит от количества микроклина в породах. Низкие диэлектрические потери (0,025) и высокое электросопротивление $2,0 \times 10^{-6}$ Ом · см, по сравнению с другими породами, характерны для сиенитов Элисенваары, отличающихся высоким содержанием микроклина и плагиоклаза (97 масс. %). Наибольший интерес для производства электрофарфора представляют сиениты Элисенваары.

3. Показано, что рН суспензий кварцполевошпатового сырья зависит не только от суммарного количества микроклина и плагиоклаза, но и от содержания кварца. Эффективным сырьем в качестве наполнителя в строительных и лакокрасочных композициях является сиенит Элисенваары.

ЛИТЕРАТУРА

- Августиник А. И. Керамика. Л., 1975. 590 с.
 Августиник А. И., Холодок Н. И., Голод М. И. и др. О теплофизических свойствах полевошпатовых минералов пегматитовых жил // Геофизические исследования восточной части Балтийского щита. Петрозаводск, 1980. С. 108–117.

- Голод М. И., Гродницкий Л. Л., Клабуков Б. Н. О диэлектрической проницаемости плагиоклазов из пегматитовых жил Кольского полуострова // Минералы – индикаторы особенностей вмещающей их среды. Л., 1975. С. 47–49.

Ильина В. П. Технологическая оценка полевошпатовых пород Лоухского района // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. Петрозаводск, 1997. С. 57–59.

Карюкина В. Н. Определение минералов по pH их суспензии // Современные методы минералогического исследования горных пород руд и минералов. М., 1957. С. 208–230.

Копченова Е. В., Карюкина В. Н. Определение величины pH суспензии минералов и значение этого показателя при минералогических исследованиях // Современные методы минералогического исследования. М., 1969. С. 148–155.

Холодок Н. И., Голод М. И., Попова И. А., Клабуков Б. Н. О диэлектрической проницаемости калиевых полевых шпатов пегматитовых жил // Пегматиты Карелии и Кольского полуострова. Петрозаводск, 1977. С. 160–164.