

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА

Русина Е.С.

научный руководитель канд. техн. наук Никифорова Э.М.,

ст.преп. Еромасов Р.Г.

*Сибирский федеральный университет*

Основные свойства облицовочного керамического материала в значительной степени обусловлены характером фазовых превращений, происходящих при обжиге материала, а также структурой и фазовым составом черепка. Существенную роль оказывает течение физико-химических процессов в отдельных компонентах разработанного композиционного материала на основе нефелинового шлама.

В проведенных ранее исследованиях установлено, что формирование дисперсной структуры и направленное изменение физико-механических свойств облицовочной керамики из грубозернистых непластичных масс определяется размерами фракций каркаса (нефелинового шлама) композиционного материала и их определенным соотношением, взаимосвязанным с размерами зерен матричного материала, на стадии поэтапного процесса формирования коагуляционно-конденсационных и кристаллизационных структур. Для изучения процессов формирования кристаллизационных структур в процессе обжига использовали дилатометрию в сочетании с рентгеноструктурным и термическим методами анализа с целью оценки общей усадки керамических масс, изучения кинетики и определения реализующегося механизма процесса спекания.

Исследование кинетики спекания керамических масс на основе нефелинового шлама различного фракционного состава проведено на кварцевом дилатометре DIL 402 C фирмы Netzch, фиксирующим изменение усадки образцов во времени от температуры.

Исходным сырьем для проведения исследований выбран нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината, глина Компановского месторождения и песок кварцевый обогащенный. Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых материалов, масс. %

Материал	Содержание									
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	п.п.п
Нефелиновый шлам АГК	22-23	53-55	1-2	–	–	1-2	1-2	–	17-20	1-4
Глина компановская	66-68	1,5-2	16-18	3-5	1-2	1	1-2	0,5	–	1,5-10
Кварцевый песок	96-98	0,2	0,2	0,1	0,2	1	0,1	–	–	0,1-2

Исследование процесса спекания проводили на керамических шихтах, содержащих масс. %: глина компановская–62; нефелиновый шлам–30; кварцевый песок–8.

На рисунке 1 представлены dilatометрические кривые спекания образцов с нефелиновым шламом фракций:  $-0,315+0,08$ ;  $-0,08+0,056$  и менее  $0,056$  мм в сочетании с компановской глиной и кварцевым песком фракции менее  $0,056$  мм.

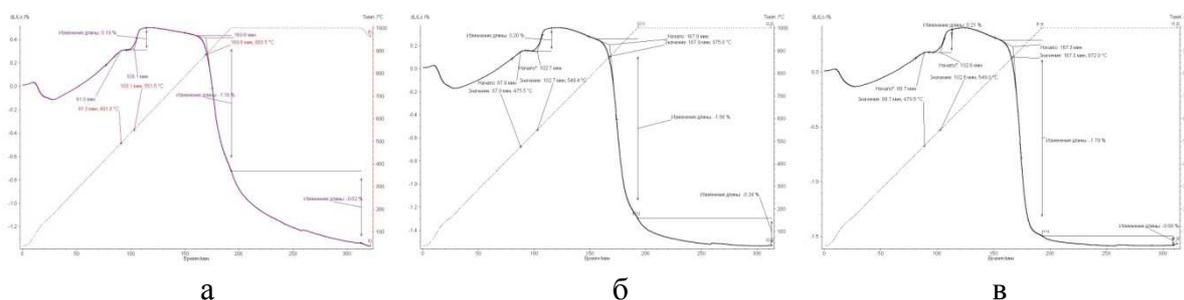


Рисунок 1. Дилатометрические кривые спекания керамической образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава: а – фр.  $-0,315+0,08$ ; б – фр.  $-0,08+0,056$ ; в – фр.  $-0,056$

В процессе нагрева от  $20$  до  $200$  °С после незначительного теплового расширения наблюдается усадка образца на  $0,2–0,25$  %, связанная с удалением физически связанной воды и с переходом керамической массы в высушенное состояние. Далее в процессе нагрева происходит тепловое расширение образца, сопровождающееся практически линейным увеличением его геометрических размеров. При достижении температуры  $573$  °С происходит скачкообразное увеличение (на  $0,19–0,21$  %) размеров образцов, связанное с полиморфным превращением кварца из  $\beta$  - в  $\alpha$  - модификацию. Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре  $875–885$  °С. Для интерпретации результатов dilatометрических измерений, построили график зависимости относительной усадки, от продолжительности спекания принимая за нулевую точку начало усадки при температуре  $750$  °С (рис. 2). Кривые усадки разбиты на два участка (пунктирная линия на рис. 2). Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур  $750–1000$  °С, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре  $1000$  °С в течении двух часов.

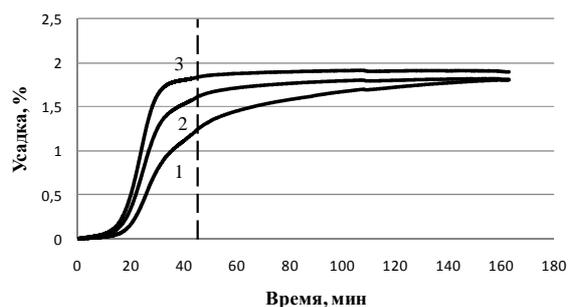


Рисунок 2. Изменение относительной линейной усадки во времени шихт с нефелиновым шламом различного гранулометрического состава: 1 – фр.  $-0,315+0,08$  мм; 2 – фр.  $-0,08+0,056$  мм; 3–фр. менее  $0,056$  мм

Результаты измерения относительной усадки образцов на участке 1 и 2, а также общей огневой усадки представлены в таблице 2.

Как следует из рисунка 2, кривые усадки имеют различный характер, зависящий от фракционного состава нефелинового шлама при одинаковом вещественном составе

исследуемой керамической шихты. Следует также отметить, что наиболее интенсивная усадка происходит на неизотермическом участке (участок 1). При изменении используемой фракции нефелинового шлама от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от 1,16 до 1,79 % (рис. 1, 2). Характер усадки при изотермической выдержке также зависит от фракционного состава нефелинового шлама (участок 2). При изменении используемой фракции нефелинового шлама от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени уменьшается от 0,62 до 0,08 %.

Общая огневая усадка образцов с изменением используемых фракций нефелинового шлама увеличивается от 1,78 до 1,87 %.

Изменение фракционного состава нефелинового шлама, входящего в шихту в сочетании с глиной Компановского месторождения и кварцевым песком фракции менее 0,056 мм, приводит к изменению характера усадки образцов во времени, а также к изменению механизма спекания керамической системы в целом.

Изменение усадки образцов в зависимости от размера частиц нефелинового шлама можно объяснить с точки зрения упаковки частиц на стадии образования коагуляционно-конденсационных структур. Шихта, содержащая крупную фракцию нефелинового шлама ( $-0,315+0,08$ ) мм, образует более плотно упакованную систему по сравнению с шихтами, содержащими фракции нефелинового шлама ( $-0,08+0,056$ ) и ( $-0,056$ ) мм и дает меньшую усадку на стадии начального спекания системы, связанную со значительным перераспределением частиц, направленным на уменьшение занимаемого ими объема, особенно в присутствии жидкой фазы.

Помимо плотности упаковки керамической шихты усадка зависит от процессов образования новых кристаллических фаз и реализующегося механизма спекания при переходе от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре.

Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе нефелинового шлама различного фракционного состава представлено в таблице 2.

Таблица 2

Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с нефелиновым шламом различного фракционного состава

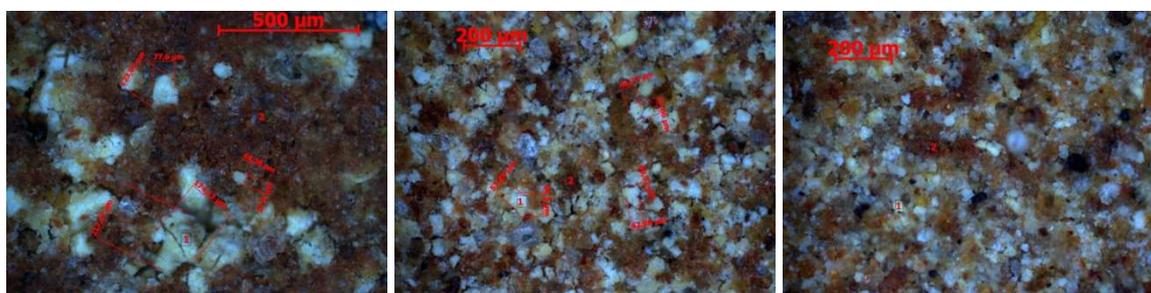
Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция нефелинового шлама, мм		
	$-0,315+0,08$	$-0,08+0,056$	$-0,056$
Кварц	53,1	49,2	48,7
Альбит	6,13	7,57	7,12
Анортоклаз	3,95	5,24	5,82
Ларнит	14,3	10,3	6,12
Акерманит	4,13	4,15	4,74
Кристобалит	1,35	2,19	2,01
Анортит	5,83	6,83	5,03
Волластонит	5,52	9,50	16,2
Силлиманит	3,21	2,67	1,76
Гематит	2,36	2,18	2,36

Синтез волластонита возможен за счет непосредственного взаимодействия свободного оксида кремния  $\text{SiO}_2$  с свободным оксидом кальция  $\text{CaO}$  и карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$ , а так же за счет взаимодействия двухкальциевого силиката (ларнита) с кремнеземом по реакции  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3$  ( $\beta$ -волластонит). Протекание

данных реакций в температурном интервале 800–1100 °С подтверждается термодинамическими расчетами. Кинетика реакций в дисперсных системах, протекающих в твердой фазе, зависит от количественного соотношения участвующих компонентов и от площади контакта между частицами. Кинетически наиболее вероятно образование волластонита за счет взаимодействия ларнита с оксидом кремния, так как содержание ларнита в исходном нефелиновом шламе доходит до 80–85 масс. %. Оксид кремния образуется в процессе разложения глинистых минералов. Кроме того, источником  $\text{SiO}_{2\text{св}}$  являются примеси в глинистом сырье и подшихтовочный компонент в виде песка. С уменьшением размеров частиц нефелинового шлама происходит увеличение содержания волластонита от 5,52 до 16,2 масс. % и уменьшение содержания ларнита от 14,3 до 6,12 масс. %, при этом наблюдается незначительное уменьшение с 53,1 до 48,7 масс. % содержания кварца. С повышением тонины помола нефелинового шлама увеличивается площадь поверхности и свободная энергия его частиц (состоящих преимущественно из фазы ларнита), способствующая твердофазному синтезу волластонита.

При уменьшении размера фракции нефелинового шлама происходит снижение численного значения показателя  $n$  на всех участках изотермической выдержки. Спекание керамических систем на основе глинистых компонентов сопровождается образованием значительного количества жидкой фазы, следовательно, кинетику спекания исследуемых керамических масс следует оценивать с позиции классической теории жидкофазного спекания. Но при этом следует учитывать образование (синтез) значительного количества новых кристаллических фаз, которые будут оказывать влияние на механизм спекания.

Микроструктура образцов облицовочной керамики на основе нефелинового шлама регулируемого фракционного состава, обожженных при температуре 1100 °С, представлена на рисунке 3.



а

б

в

Рисунок 3. Микроструктура облицовочной керамики на основе нефелинового шлама:

а – фр. -0,315+0,08 мм; б – фр. -0,08+0,056 мм; в – фр. -0,056 мм

Приведенные исследования микроструктуры в значительной степени совпадают с разработанной моделью формирования коагуляционно-кристаллизационных структур в композиционном материале в зависимости от размера упрочняющего каркаса и матрицы.