

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОЙ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сергиякова Ю.Т.

научный руководитель канд. техн. наук Никифорова Э.М., ст.преп.. Еромасов Р.Г.
Сибирский федеральный университет

Спекание керамических масс с высоким содержанием свободного оксида кремния возможно лишь в присутствии значительного количества жидкой фазы, связывающей в процессе обжига каркас из инертных частиц. Для получения малоусадочных керамических масс важным является подбор рационального фракционного состава керамической шихты, обеспечивающего достижение наиболее плотной упаковки частиц на стадии формирования коагуляционно-конденсационных и кристаллизационных структур. В качестве связки используют глину в сочетании с тонкоизмельченным стеклобоям. Глинистый компонент, обладающий достаточной пластичностью, дает возможность реализации полусухого формования, а стеклобой в сочетании с глиной образует значительное количество активного расплава, взаимодействующего с инертной составляющей и обеспечивающего спекание керамических грубодисперсных масс при относительно невысоких температурах обжига. Достаточной формруемостью и высокой спекаемостью при температуре 950–1000 °С обладают связки, содержащие 50 масс. % глины и 50 масс. % стеклобоя.

Для изучения процессов формирования стеклокристаллических структур высококварцевых масс 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 горелой формовочной земли различного фракционного состава проведено на кварцевом дилатометре DIL 402 С фирмы Netzch, фиксирующем изменение усадки образцов во времени от температуры. Исходным сырьем для проведения исследований выбрана отработанная формовочная смесь литейного производства, глина компановская и стеклобой. Химический состав исходных компонентов керамических масс представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав исходных сырьевых материалов, масс. %

Материал	Содержание оксидов							
	SiO _{2св.}	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO + MgO	Fe ₂ O ₃ + FeO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	п.п.п
Глина компановская	4,64	18,03	2,45	3,53	1,55	0,03	62,16	–
Стеклобой	–	2,34	10,26	0,18	29,28	0,19	71,45	–
Формовочная смесь	79,17	4,86	4,56	11,14	2,47	0,16	–	2,55

Возможность получения облицовочных материалов с минимальными значениями усадки и, в то же время, с достаточно высокими физико-механическими характеристиками, возможно при соблюдении баланса между содержанием

высококварцевого отхода и технологической связки. Исследовано влияние фракционного состава кварцсодержащего отхода в сочетании с тонкоизмельченной технологической связкой с позиции получения наиболее плотной упаковки шихты на стадии формирования коагуляционно-конденсационной структуры, керамических масс следующего вещественного состава, масс. %: 55–отработанная формовочная смесь; 25–стеклобой, 20–компановская глина обеспечивающей высокие эксплуатационные показатели после формирования кристаллизационной структуры.

На рисунке 1 представлены dilatометрические кривые усадки керамических образцов во времени на основе отработанной формовочной смеси.

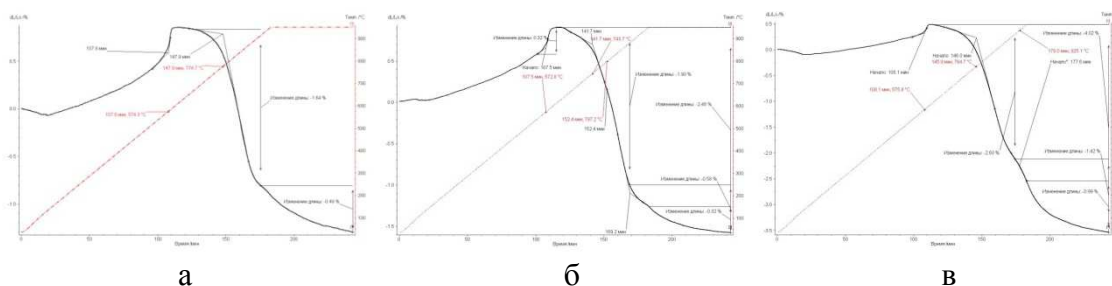


Рисунок 1. Дилатометрические кривые спекания керамических образцов с горелой землей различного фракционного состава: а – фр. $-0,315+0,08$; фр. $-0,08+0,056$; фр. $-0,056$

В процессе нагрева наблюдается равномерное тепловое расширение образцов. При достижении температуры $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит скачкообразное увеличение размеров образцов (на $0,25\text{--}0,38\text{ }\%$), связанное с полиморфным превращением кварца из β - в α -модификацию. Наибольший объем полиморфного превращения соответствует более крупной фракции отработанной формовочной смеси.

Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует началу процесса размягчения стеклобоя и образования достаточного количества жидкой фазы. Для интерпретации результатов dilatометрических измерений построен график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания. За нулевую точку начала усадки принята температура $735\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2).

Кривые усадки разбиты на два участка. Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур $735\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении одного часа.

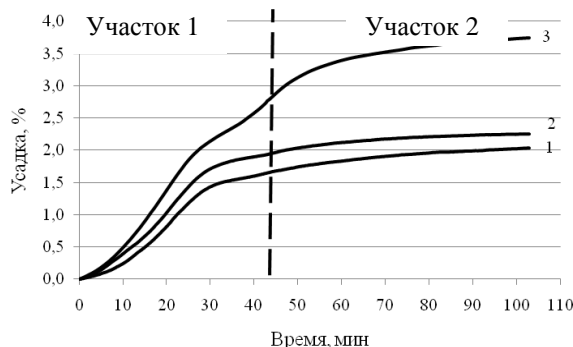


Рисунок 2. Изменение относительной линейной усадки во времени шихт с горелой землей различного фракционного состава: 1 – фр. $-0,315+0,08$; 2 – фр. $-0,08+0,056$; 3–фр. $-0,056$

Как следует из рисунка 2, кривые усадки имеют различный характер, зависящий от фракционного состава отработанной формовочной смеси при одинаковом вещественном составе исследуемой керамической шихты. Наиболее интенсивная усадка происходит на неизотермическом участке (участок 1) спекания, что особенно характерно для образцов с мелкой фракцией горелой земли. При изменении используемой фракции отработанной формовочной смеси 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 1,73 до 3,03 %. Характер усадки при изотермической выдержке также зависит от фракционного состава отработанной формовочной смеси (участок 2). При изменении используемой фракции отработанной формовочной смеси 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 0,40 до 0,99 %.

Общая огневая усадка образцов с изменением фракций отработанной формовочной смеси от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ мм увеличивается от 2,13 до 4,02 %.

Изменение фракционного состава отработанной формовочной смеси, входящей в шихту в сочетании с глиной Компановского месторождения и стеклобоя фракции менее 0,056 мм, приводит к изменению характера усадки образцов во времени, а также к изменению механизма спекания керамической системы в целом.

Спекание образцов на основе отработанной формовочной смеси состоящей на 96 % из инертного кварца, при относительно невысокой температуре 950 °С и непродолжительной изотермической выдержке идет без образования значительного количества новых кристаллических фаз. Возможно лишь частичное растворение зерен кварца в расплаве, которое в значительной степени зависит от его дисперсности, что в достаточной степени подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава представлено в таблице 2.

Таблица 2.

Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с отработанной формовочной смесью различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция отработанной формовочной смеси, мм		
	$-0,315+0,08$	$-0,08+0,056$	$-0,056$
Кварц	90,1	85,4	81,4
Анортоклаз	4,36	7,76	10,1
Диопсид	4,37	4,29	3,95
Кристаллит	1,13	2,50	4,61

Кристаллическая часть обожженных образцов на основе отработанной формовочной смеси, в основном, представлена кварцем, содержание которого уменьшается с 90,1 до 81,4 масс. % при изменении используемой фракции горелой отработанной формовочной смеси от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ мм, что свидетельствует о частичном растворении и взаимодействии зерен кварца с образованием анортоклаза, содержание которого увеличивается 4,36 до 10,1, также о переходе части кварца в кристаллит, содержание которого увеличивается с 1,13 до 4,61 масс. %. В то же время по приблизительной оценке результатов рентгенофазового

анализа происходит увеличение аморфной фазы в обожженных образцах с 22 до 30 масс. %.

Спекание образцов на основе отработанной формовочной смеси следует рассматривать с точки зрения жидкофазного механизма, включающего три последовательные стадии, реализация которых в значительной мере зависит не только от температуры и продолжительности обжига, но и от природы и дисперсности вещества твердой фазы.

Перегруппировка частиц твердой фазы (начальная стадия жидкофазного спекания), приводящая к значительному уплотнению (усадке) дисперсной системы, прямо пропорциональна значению поверхностного натяжения σ , и обратно пропорциональна размеру частиц твердой фазы. Следовательно, чем меньше размер частиц твердой фазы, тем больше усадка образцов во времени. Полученные результаты в достаточной степени согласуются с представлениями классической теории жидкофазного спекания. Следует также отметить, что чем более плотно упакована шихта на стадии прессования, тем меньше возможность перемещения частиц относительно друг друга и, следовательно, тем меньше усадка в процессе обжига.

Дальнейшее уплотнение системы в процессе спекания зависит от степени растворимости твердой фазы в расплаве. Увеличение дисперсности зерен кварца приводит к увеличению его растворимости в жидкой фазе, что отражается на последующей усадке образцов, которое протекает по механизму «растворения-осаждения» на этапе изотермической выдержки.

На рисунке 3 представлена микроструктура образцов на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава.

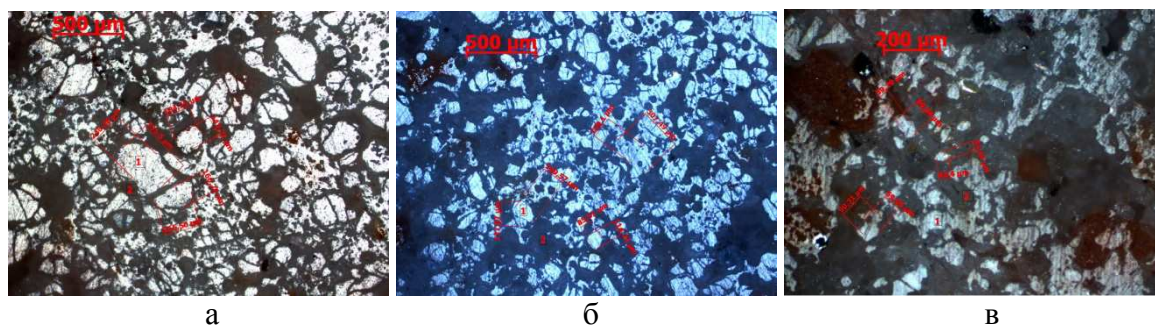


Рисунок 3. Микроструктура образцов на основе горелой формовочной земли: а – фр. $-0,315+0,08$ мм; б – фр. $-0,08+0,056$ мм; в– фр. $-0,056$ мм. 1–зерна кварца; 2–аморфная матрица

В целом, микроструктура керамических образцов с горелой землей соответствует структуре композиционного материала, состоящего из упрочняющего каркаса и матрицы и в значительной степени совпадает с разработанной и представленной моделью формирования коагуляционных структур в композиционном материале в зависимости от размера упрочняющего каркаса на основе отработанной формовочной смеси и матрицы, состоящей из глины и стеклобоя.