

УДК 620.22:621.763

Регулирование процессов формирования кристаллизационных керамических дисперсных систем

Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов*
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 24.11.2011, received in revised form 13.05.2012, accepted 01.06.2012

Приведены результаты исследований реологических свойств минерализаторов в интервале температур обжига керамики. Рассмотрены способы регулирования процессов формирования кристаллизационных керамических дисперсных систем за счет изменения термореологических свойств минерализаторов. Выявлен ряд активности воздействия минерализаторов на процессы превращения в керамических системах. Экспериментально доказано свойство низковязких минерализаторов растворять значительное количество кремнезема в глинистых системах. Разработаны составы и технологические параметры получения облицовочных керамических масс на базе высококварцевых отходов металлургических и машиностроительных предприятий.

Ключевые слова: отходы, спекание, вязкость, эвтектика, водопоглощение, прочность.

1. Введение

Важнейший фактор повышения качества керамических изделий – решение проблем направленного регулирования их свойств, находящихся в непрерывной связи с составом и кристаллизационной структурой, определяющей физико-механические и эксплуатационные показатели изделий. Глинистыми минералами, составляющими основную часть алюмосиликатной глинистой породы, являются каолинит, монтмориллонит, галлуазит, хлорит, гидрослюда и т.д. Для понимания механизма регулирования процессов формирования кристаллизационных структур целесообразно исследовать взаимодействие глинистых минералов с соединениями, способными активизировать реакции силикатообразования. Влияние различных веществ (минерализаторов) на процессы превращений в каолините недостаточно выяснено. По мнению ряда исследователей, отмечается ускоренное разрушение кристаллических решеток глинистых минералов и вытеснение из них воды в присутствии, например, оксидов железа и магния [1, 2]. По этим данным оксидам отводится роль катализаторов. По другим исследованиям процесс взаимодействия оксида магния с каолинитом отмечается при температуре 400–450 °С и заканчивается при 900–1000 °С с образованием шпинели. Отмечается также снижение температуры

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: kmp198@inbox.ru

разрушения пирофиллита с образованием муллита и аморфного свободного кремнезема с 1150 до 1060 °С [2].

Однако практически отсутствует обоснованный подход к выбору минерализующего компонента, регулирующего процессы формирования кристаллизационных структур.

2. Методика исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы Netzsch.

3. Обсуждение результатов

На кривой нагревания каолина наблюдают два эндотермических эффекта, первый из которых связан с испарением из глинистой системы адсорбционно связанной воды (гидратной) и образованием метакаолинита $Al_2O_3 \times 2SiO_2$ в результате дегидратации каолинита. В интервале температур 550–830 °С метакаолинит распадается на первичные оксиды с образованием γ -глинозема и кремнезема. При 985 °С на диаграмме отмечается резкий экзотермический пик, связанный с переходом γ -глинозема в α -глинозем и образованием нового минерала – муллита $3Al_2O_3 \times 2SiO_2$. Введение в каолин различных минерализующих добавок в определенной мере изменяет ход превращений в нем при высокотемпературной обработке, в частности в процесс дегидратации каолинита и экзотермический процесс фазовых превращений в продуктах обжига глинистых минералов. Свойства минерализующих добавок, исследованных в широком диапазоне термореологических характеристик для выявления их влияния на процессы фазовых превращений в глинистых минералах, приведены в табл. 1 и на рис. 1–3.

Таблица 1. Термореологические характеристики минерализующих добавок

| Наименование минерализатора | Температура плавления, °С | Экспериментальная температура растечения, $T_{\text{эксп.р.}}$, °С | Вязкость при $T_{\text{эксп.р.}}$, Па·с | Поверхностное натяжение при $T_{\text{эксп.р.}}$, н/м·10 ³ | Работа когезии расплавов минерализаторов при $T_{\text{пл}}$, н/м·10 ³ |
|----------------------------------|---------------------------|---|--|--|--|
| KCl | 768 | 818 | 0,95 | 95 | 200 |
| NaCl | 801 | 851 | 1 | 108 | 224 |
| KF | 846 | 896 | 1,6 | 125 | 260 |
| LiCl | 614 | 664 | 1,65 | 135 | 280 |
| NaF | 997 | 1047 | 1,7 | 133 | 284 |
| MgCl ₂ | 718 | 768 | 1,9 | 59 | 120 |
| Na ₃ AlF ₆ | 975 | 1025 | 2,75 | 148 | 310 |
| BaCl ₂ | 960 | 1010 | 3,7 | 160 | 330 |
| Na ₂ CO ₃ | 853 | 903 | 4,1 | 196 | 410 |
| Na ₂ SO ₄ | 884 | 934 | 4,25 | 204 | 416 |
| CaF ₂ | 1360 | 1410 | 4,5 | 216 | 440 |
| CaCl ₂ | 772 | 822 | 4,8 | 260 | 524 |
| Стеклобой | 980 | 1030 | 10 ⁶ | 290 | 580 |

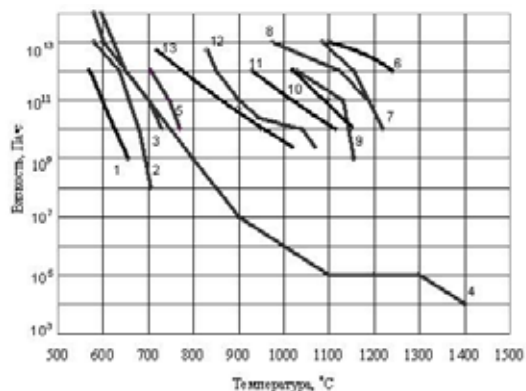


Рис. 1. Изменение вязкости природных и искусственных плавней от температуры: 1 – эрклез, 2 – борат кальция, 3 – тарный стеклобой, 4 – оконный стеклобой, 5 – фритта, 6 – тальк, 7 – шлак назаровский, 8 – пегматит, 9 – нефелиновый сиенит, 10 – шлак пермский, 11 – перлит, 12 – цеолит, 13 – шлак бурштунский

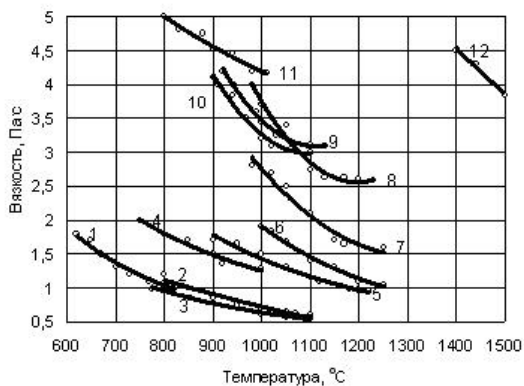


Рис. 2. Зависимость вязкости исследуемых добавок от температуры: 1 – LiCl; 2 – KCl; 3 – NaCl; 4 – MgCl₂; 5 – KF; 6 – NaF; 7 – Na₃AlF₆; 8 – BaCl₂; 9 – Na₂SO₄; 10 – Na₂CO₃; 11 – CaCl₂; 12 – CaF₂

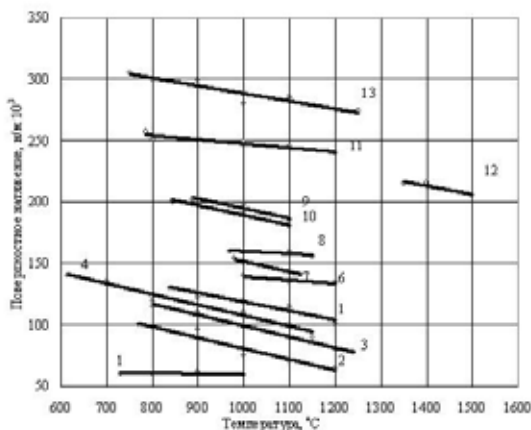


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения исследуемых добавок от температуры: 1 – KF; 2 – KCl; 3 – NaCl; 4 – MgCl₂; 5 – LiCl; 6 – NaF; 7 – Na₃AlF₆; 8 – BaCl₂; 9 – Na₂SO₄; 10 – Na₂CO₃; 11 – CaCl₂; 12 – CaF₂; 13 – стеклобой

Минерализующие добавки характеризуются широким диапазоном вязкости $\eta=0,6 \cdot 10^{14}$ Па·с.

Вязкость наиболее распространенных в керамической промышленности добавок – нефелинового сиенита, пегматита, шлаков – в интервале рабочих температур спекания 900–1000 °С весьма значительна и составляет $\eta=10^{13}$ – 10^{10} Па·с. Вязкость стеклобоя в данном температурном интервале ниже вязкости вышеуказанных добавок и составляет $\eta=10^7$ – 10^5 Па·с.

Присутствие минерализующих добавок в каолине приводит к ускоренному разрушению его кристаллических решеток и вытеснению воды из каолинита при нагревании, о чем свидетельствует значительно возросшая интенсивность эндотермического эффекта. Однако лишь введение Na₂CO₃ в каолиновую массу сдвигает максимум эндотермического эффекта в область

более низких температур (на 15 °С). Добавка NaF, Na₂SO₄, CaF₂, стеклобоя не изменяет температуры максимального эндотермического эффекта в 560 °С, характерного для каолина. Добавка BaCl₂ сдвигает температуру максимального эффекта, связанного с разрушением решетки каолинита и его дегидратацией, в область более высоких температур, в частности на 5 °С, добавка AlF₃ – на 10, добавка Na₃AlF₆ – на 15 добавка KCl – на 20, MgCl₂ – на 30 °С, однако процессы при этом происходят значительно интенсивнее.

Наибольший эффект оказывают минерализующие добавки в области температур образования новых кристаллических фаз, приводя к значительному увеличению первого экзотермического эффекта. Следует отметить, что влияние минерализаторов на экзотермические эффекты более изучено. Повышенную реакционную способность того или иного минерализатора исследователи связывают с его кристаллохимическими свойствами [1, 2]. Имеются отдельные замечания, которые связывают процесс активизации роста кристаллов муллита и растворения дисперсного кремнезема в связи с образованием легкоплавких и, следовательно, маловязких и подвижных жидкостей. Однако подобные наблюдения противоречат полученным экспериментальным данным (табл. 1), исходя из которых низкая температура плавления минерализатора не всегда соответствует минимальным значениям вязкости.

Из результатов проведенных исследований следует, что добавка к каолину низковязких минерализаторов с $\eta=(0,6-6)$ Па·с приводит к ускоренному фазообразованию в продуктах обжига, о чем свидетельствует возросшая интенсивность экзотермического эффекта. Кроме того, минерализаторы, за исключением стеклобоя, переводят максимум процесса фазообразования в область более низких температур. Так, добавка AlF₃ и CaF₂ сдвигает температуру экзотермического эффекта на 10 °С, добавки Na₂SO₄, Na₂CO₃, BaCl₂ – на 15, добавка Na₃AlF₆ – на 20, добавки NaF и MgCl₂ – на 20, добавка KCl – на 30. Характерным является тот факт, что добавки NaF, AlF₃ и CaF₂ взаимодействуют с каолинитом и продуктами его разложения до температуры максимального экзотермического эффекта, образуя твердые растворы с оксидами алюминия и кремния при 900 °С и эвтектические расплавы друг с другом или с компонентами шихты. Реакции взаимодействия с глинистым веществом минерализующих добавок в виде Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₃AlF₆, MgCl₂, BaCl₂, KCl, стеклобоя при 985 °С ввиду более низкой температуры их плавления проходят между каолинитом, продуктами его распада и расплавами этих солей.

По температуре плавления исследованные минерализующие добавки, взаимодействующие с каолинитом в виде расплава в температурном интервале первого экзотермического эффекта, можно расположить в ряд (в скобках температура плавления соединения, °С): MgCl₂ (718) < KCl (768) < Na₂CO₃ (853) < Na₂SO₄ (884) < Na₃AlF₆ (975) < стеклобой (980). Однако эффективность воздействия расплавов минерализаторов на процессы новообразований в керамическом черепке, характеризующиеся первым экзотермическим эффектом на термограммах, не совпадает с данным рядом активности минерализаторов, что подтверждает мнение о несостоятельности теории [2], по которой эти реакции протекают всегда преимущественно с соединениями, имеющими наиболее низкую температуру плавления. Анализируя термограммы каолина с минерализующими добавками, имеющими температуру плавления ниже температуры первого экзотермического эффекта, по активности своего воздействия на данный процесс (по интенсивности пика и его максимальной температуре) минерализаторы могут быть расположены примерно в следующий ряд (в скобках – динамическая вязкость добавок в данном тем-



Рис. 4. Влияние вязкости минерализаторов на величину первого экзотермического эффекта каолинов Черемшанского и Просяновского месторождений

пературном интервале, в Па·с): $KCl (0,7) > MgCl_2 (1,35) > Na_3AlF_6 (2,8) > Na_2CO_3 (3,4) > Na_2SO_4 (3,75) > BaCl_2 (3,8) > \text{стеклобой} (10^6)$. Исходя из данного ряда представляется возможным объяснить степень активности минерализаторов в отношении к процессам, характеризующимся на термограммах первым экзотермическим эффектом в зависимости от их терморологических свойств, в частности от динамической вязкости минерализаторов (рис. 4). Так, вязкость наиболее активного в данном процессе минерализатора $\eta_{KCl}=0,7$ Па·с минимальна, а вязкость наименее активного минерализатора составляет $\eta_{\text{стеклобой}}=10^6$ Па·с и является максимальной из числа исследованных добавок.

По отношению к глинистому минералу монтмориллониту проведено сравнительное исследование поведения при нагревании бентонита и гидрослюдисто-монтмориллонитовой глины как без добавок, так и с добавками NaF и стеклобоя, различающимися реологическими свойствами в температурном интервале обжига керамики и вводимыми в состав керамической массы в эквивалентном количестве от 0,7 до 6,6 масс. % соответственно (по 1 масс. % Na_2O). Введение добавок NaF и стеклобоя приводит к увеличению интенсивности эндотермического эффекта с максимумом в 116 °С для бентонита и в 130 °С для глины и сдвигает процесс, обусловленный дегидратацией и удалением межслоевой воды из решетки монтмориллонита, в область более низких температур: NaF – на 15 °С, стеклобоя – на 5 °С.

По отношению к гидрослюдисто-монтмориллонитовой глине установлено значительное снижение температуры диссоциации $CaCO_3$ в присутствии минерализаторов и сдвиг зоны декарбонизации в область более низких температур, о чем свидетельствует смещение максимума эндотермического эффекта, соответствующего данному процессу и характеризующегося максимальным пиком в 805 °С для глины.

Температура плавления минерализаторов NaF и стеклобоя выше температуры диссоциации карбоната кальция $CaCO_3$, что дает основание предположить, что реакции взаимодействия между минерализатором и карбонатом кальция идут в твердой фазе с образованием твердых растворов, способствующих деформации кристаллических решеток реагирующих компонентов и повышению их реакционной способности. Образование твердых растворов объясняется увеличением амплитуды колебания ионов Na^+ вокруг своего геометрического центра при 600–700 °С и близости величины его ионного радиуса к радиусу Ca^{2+} , что создает условия для

внедрения иона Na^+ в кристаллические решетки CaCO_3 и CaO . На термограммах сразу же после эндотермического эффекта диссоциации CaCO_3 обнаружены эндотермические эффекты при температуре 810, 840 °С в массах с минерализаторами NaF и стеклобоем соответственно, что может быть связано с появлением жидкой фазы при температурах ниже температуры плавления минерализатора за счет образования легкоплавких эвтектик минерализатора и карбоната кальция. Это наблюдение вполне согласуется с данными, указывающими на образование жидкой фазы в системе $\text{NaF}-\text{CaCO}_3$ при 400–600 °С [2]. Значительно больший по интенсивности пик эндотермического эффекта, связанного с появлением жидкой фазы у масс с содержанием NaF , характеризует более активный процесс ее образования в сравнении с массой глины и стеклобоя, что связано с меньшей вязкостью жидкой фазы, образованной минерализатором NaF глины в период диссоциации кальцита и, как следствие, увеличением количеством расплава за счет активизации процесса растворения в нем карбоната кальция. Установленное значительное уменьшение интенсивности пика эндотермического эффекта, связанного с диссоциацией кальцита в массе глины и фторида натрия, вызвано перекрытием его экзотермической реакцией образования силикатов кальция, являющегося следствием прямого ускорения воздействия гидрослюды и монтмориллонита глины и содержащихся в них минерализаторов на диссоциацию карбонатов.

Судя по изложенным выше данным, минерализующее действие ряда веществ приводит к ускорению термических превращений в глинистых системах, повышению их реакционной способности, причем эффективность воздействия минерализаторов на данные процессы находится в зависимости от их реологических характеристик в температурном интервале обжига керамических масс. Фазовые превращения рассмотрены по отношению к основным глинообразующим минералам – каолиниту и бентониту, а также к полиминеральным глинистым породам. Минерализующим компонентом к каолину рассмотрены распространенные добавки в виде соединений MgCl_2 , NaCl , KCl , BaCl_2 , CaCl_2 , LiCl , KF , AlF_3 , CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 , Na_2CO_3 , стеклобоя, различающихся реологическими характеристиками в период фазообразования, а также отходы цветной металлургии в виде шламов газоочистки и растворов регенерации фторсолей, содержащие в своем составе некоторые из низковязких минерализующих соединений. Эквивалентное содержание добавки соответствует 1 масс. % по катион-кислородному минерализующему компоненту. Анализ дифрактограмм показывает, что в обожженном материале при температуре 1400 °С кроме стекла и кварца, фиксирующегося по линиям с величиной $d/n = 0,334; 0,426; 0,181$ нм, содержится также значительное количество муллита с $d/n = 0,540; 0,335; 0,219; 0,152$ нм и кристобалита с $d/n = 0,417; 0,240; 0,284$ нм. Количество стеклофазы в каолине незначительно ввиду невысокого содержания плавней, в связи с чем аморфный кремнезем, выделившийся в результате муллитизации, не может раствориться в незначительном количестве стеклофазы и превращается в кристобалит. В кристобалит частично превращается также кварц, содержащийся в каолине. С введением минерализаторов фазовый состав обожженных образцов изменяется в основном за счет превращений в системе кремнезема. Так, введение в каолиновую массу NaCl с $\eta_{900-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (0,9-0,6) \text{ Па}\cdot\text{с}$, KCl с $\eta_{900-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (0,83-0,65) \text{ Па}\cdot\text{с}$ приводит к полному отсутствию в составе обожженных образцов кристобалита и значительному снижению содержания кварца, отмечающемуся на дифрактограмме незначительными рефлексами. К весьма значительному снижению содержания кварца и кристобалита приводит добавка в као-

лин LiCl с $\eta_{800-1400\text{ }^\circ\text{C}} = 1,05 \text{ Па}\cdot\text{с}$, MgCl_2 с $\eta_{900-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (1,9-1,3) \text{ Па}\cdot\text{с}$, NaF с $\eta_{1000-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (1,9-1,07) \text{ Па}\cdot\text{с}$, а также растворов регенерации вторичного криолита и шлама, минерализующие составляющие которых обладают динамической вязкостью в интервале $800-1400\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно $(4,7-1,07) \text{ Па}\cdot\text{с}$ и $(4,9-1,54) \text{ Па}\cdot\text{с}$. Существенно снижает содержание кварца и кристобалита KF с $\eta_{900-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (1,63-0,9) \text{ Па}\cdot\text{с}$, Na_3AlF_6 с $\eta_{1000-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (2,83-1,65) \text{ Па}\cdot\text{с}$ и другие исследованные минерализаторы. Добавка стеклобоя с $\eta_{800-1400\text{ }^\circ\text{C}} = 10^9-10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ не приводит к изменениям кварцевых превращений в каолине. Механизм кварцевых превращений в каолиновых массах с минерализаторами в зависимости от их термореологических свойств представляется следующим. В процессе нагревания каолина с минерализаторами при относительно низких температурах возможно образование жидкой фазы из расплавов минерализаторов и наиболее легкоплавких эвтектических смесей. Продукты распада глинистых минералов, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, обладают большой удельной поверхностью соприкосновения с расплавом. При этом расплавы минерализаторов имеют низкие значения вязкости $(0,6-3) \text{ Па}\cdot\text{с}$ и поверхностное натяжение $(59-160)\times 10^{-3} \text{ н/м}$, хорошую смачиваемость относительно кремнезема и хорошую растворимость. Все это обуславливает интенсивное растворение свободного кремнезема, содержащегося в каолине, в расплаве минерализатора, о чем свидетельствует полное отсутствие или значительное снижение рефлексов кварца $d/n = 0,334 \text{ нм}$. Избыточный аморфный кремнезем после муллитизации при обжиге каолина, в результате кристаллизации образующий основное количество кристобалита, также растворяется в расплаве, о чем свидетельствует отсутствие или значительное снижение рефлексов кристобалита, фиксирующихся пиком $d/n = 0,407 \text{ нм}$. Установленный ранее М.М. Сычевым [2] ряд растворимости кварца в расплавах минерализаторов $\text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$, связываемый автором с уменьшением радиуса катионов от K до Li , нашел экспериментальное подтверждение, но исходя из оценки активности минерализаторов в отношении растворимости SiO_2 по их динамической вязкости: $\text{KF} (\eta_{1000\text{ }^\circ\text{C}} = 1,5 \text{ Па}\cdot\text{с}) > \text{NaF} (1,95) > \text{LiF} (2,89)$.

Воздействие минерализаторов на характер кварцевых превращений, в частности на процесс снижения содержания кристобалита и увеличения количества стеклофазы, изменяется в последовательности: $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{KF} > \text{MgCl}_2 > \text{LiCl} > \text{растворы регенерации} > \text{NaF} > \text{шламы} > \text{Na}_3\text{AlF}_6 > \text{AlF}_3 > \text{BaCl}_2 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaF}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{стеклобой}$. Данный ряд активности по воздействию минерализаторов на кварцевые превращения практически совпадает с рядом активности минерализаторов по реологическим свойствам в температурном интервале обжига керамических масс. Сравнение интенсивности действия двух минерализующих добавок на процесс полиморфных кварцевых превращений при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ – NaF ($\eta = 1,07 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\sigma = 140\times 10^{-3} \text{ н/м}$) и Na_3AlF_6 ($\eta = 1,65 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\sigma = 140\times 10^{-3} \text{ н/м}$), имеющих практически одинаковую температуру плавления и введшихся в керамические массы в эквивалентном соотношении по $1\% \text{ Na}_2\text{O}$, приводит к заключению, что доминирующее значение имеют, очевидно, термореологические свойства, присущие данным соединениям, а именно их вязкость и поверхностное натяжение в температурном интервале обжига масс. Эффективное воздействие растворов регенерации, содержащих комплекс минерализаторов в виде NaF , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , а также шламов, содержащих Na_3AlF_6 , Na_2CO_3 , CaF_2 , NaF , AlF_3 , MgF_2 и др., на кварцевые превращения объясняется образованием из комбинированных минерализаторов жидкой фазы с низкой динамической вязкостью ($\eta = 4,9-1,07 \text{ Па}\cdot\text{с}$) при температуре ниже температур плавления отдельных

минерализаторов. Это подтверждают исследования, установившие образование эвтектик CaF_2 с NaF при 810°C , MgF_2 с CaF_2 при 954°C и т.д. Выявленные закономерности находят подтверждение обстоятельными исследованиями В.Ф. Журавлева [2], в которых отмечается более высокая активность комбинированных минерализаторов в сравнении с активностью отдельных составляющих на реакции образования трехкальциевого силиката. Таким образом, превращение кремнезема можно направленно регулировать изменением состава расплава, создаваемого минерализующим компонентом.

Рассмотрены системы каолин – NaF ($\eta = 1,3\text{--}1,07$ Па·с) и каолин – стеклобой ($\eta = 10^{10} \text{--} 10^5$ Па·с), различающиеся по реологическим свойствам в температурном интервале $900\text{--}1100^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурными исследованиями в пробах, состоящих из обожженного каолина и с добавками NaF и стеклобоя, выявлены минералы кварца с $d/n = 0,334; 0,426; 0,101$ нм, гидрослюды с $d/n = 0,998; 0,447; 0,256$ нм, муллита с $d/n = 0,339; 0,540; 0,254$ нм. При этом в массе с добавками NaF рефлексы муллита $d/n = 0,540$ нм наиболее значительные. В образцах из чистого каолина, обожженных при температуре 900°C , произошло частичное изменение глинозема – оптически он стал изотропным. Кварц остался без изменений, лишь отдельные зерна имеют тонкую каемку растворения с показателем светопреломления $N = 1,48$. С добавкой NaF и стеклобоя увеличивается количество стеклофазы и муллита. Муллит отчетливо наблюдается в шлифах каолина с NaF в размерах до 10 мк, редко до 40 мк. В шлифах каолина со стеклобоем по зернам кварца наблюдается псевдоморфизм кристобалита, фиксирующегося на дифрактограмме пиком с $\text{NaF} = 0,407$ нм. При обжиге образцов из чистого каолина при температуре 1100°C глинистое вещество полностью изменилось и стало изотропным. Количество муллита, а также форма его выделений возросли (до $40\text{--}50$ мкм). По зернам кварца отчетливо наблюдается кристобалит. Добавка NaF увеличивает образование стеклофазы, что подтверждается снижением рефлекса кварца с $d/h = 0,334$ нм на дифрактограмме, а это, в свою очередь, приводит к растворению избыточного аморфного кремнезема при муллитизации каолина и препятствует образованию кристобалита в массе с NaF , о чем свидетельствует полное исчезновение пика, характерного для кристобалита с $d/n = 0,407$ нм. В каолиновых массах с NaF мелкие зерна кварца растворены с сохранением первоначальных форм, при этом каемки реакций стали шире. При температуре обжига 1300°C основная масса образцов раскристаллизована и содержит стекла различного состава, образовавшиеся за счет растворения компонентов шихты. В каолиновой массе с NaF значительно больше содержание стекла и муллита, рекурентные каемки шире и значительная часть зерен кварца растворена, что может быть связано с хорошей растворимостью кварца в маловязком, высокоподвижном составе NaF . Анализ дифрактограммы массы каолина с NaF , обожженной при 1300°C , также свидетельствует о растворении кварца и избыточного аморфного кремнезема в силикатном расплаве, что отмечено на ней уменьшением пика кварца с $d/n = 0,334$ нм и исчезновением кристобалита с $d/n = 0,407$ нм. Введением минерализаторов с низкой динамической вязкостью возможно не только совершенствовать кристаллическую структуру керамических масс за счет кристаллизации в ней муллита, но и переводить этот процесс в область более низких температур. Сравнение дифрактограмм показывает, что добавка NaF существенно изменяет фазовый состав обожженного материала начиная с 900°C , когда в массах, содержащих фтористый натрий, образуется определенное количество жидкой фазы, о чем свидетельствует понижение рефлексов кварца с $d/n = 0,343; 0,245$ нм и что может

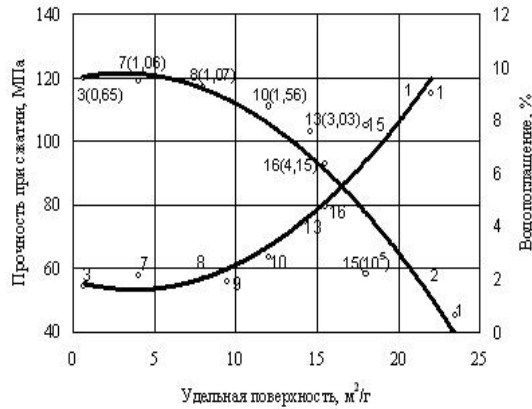


Рис. 5. Зависимость прочности (1) и водопоглощения (2) керамических материалов на основе просьяновского коалита ($t_{\text{обж.}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) от удельной поверхности продуктов спекания и вязкости минерализаторов (в скобках – вязкость в Па·с): 3 – KCl; 7 – растворы регенерации; 8 – NaF; 9 – шлам; 10 – Na_3AlF_6 ; 13 – Na_2CO_3 ; 15 – стеклобой; 16 – CaCl_2

быть связано с возможными легкоплавкими эвтектическими расплавами NaF с компонентами шихты. При повышении температуры обжига обнаружено более раннее (на 50–100 °C) появление образований муллита в массах, содержащих NaF, что подтверждается появлением на дифрактограмме, снятой при 1000 °C, характерных для муллита пиков с $d/n = 0,339; 0,540; 0,254$ нм. В обожженных при температуре 1000 °C образцах с добавкой NaF выявлены значительные интенсивность и степень охарактеризованности рефлексов муллита, что свидетельствует о росте его количества и совершенствовании его кристаллической структуры. Значительное (в 2–3 раза) повышение прочностных свойств керамических материалов с низковязкими минерализующими добавками (η до 4,15 Па·с) сопровождается сокращением суммарной поверхности пор, о чем свидетельствует выявленная закономерность резкого снижения удельной поверхности продуктов спекания с понижением вязкости минерализаторов (рис. 5). Низковязкая добавка KCl ($\eta_{1300\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,65\text{ Па}\cdot\text{с}$) сокращает поверхность пор в 24 раза, повышая при этом прочность на 300 % и снижая водопоглощение на 8 %.

Изменение физико-механических свойств изделий, в частности их прочности при сжатии, в зависимости от реологических свойств минерализаторов наблюдается в той же последовательности, в какой добавки минерализатора усиливали процесс муллитизации и снижали процесс кристобалитизации. По активности своего воздействия на физико-механические свойства обожженных керамических масс минерализаторы могут быть расположены примерно так (в скобках – динамическая вязкость добавок при соответствующих температурах, Па·с): при 1100 °C – NaCl (0,6) > KCl (0,65) > MgCl_2 (1,3) > LiCl (1,05) > KF (1,15) > растворы регенерации (1,30) > NaF (1,45) > шлам (1,75) > Na_3AlF_6 (2,1) > AlF_3 > BaCl_2 (2,83) > Na_2CO_3 (3,03) > CaF_2 > стеклобой (10⁵); при 1000 °C – NaCl (0,65) > KCl (0,70) > MgCl_2 (1,35) > LiCl (1,05) > KF (1,5) > растворы регенерации (1,8) > NaF (1,9) > шлам (1,9) > Na_3AlF_6 (2,83) > AlF_3 > Na_2CO_3 (3,2) > BaCl_2 (3,7) > CaF_2 > стеклобой (10⁶).

Исходя из данных рядов представляется возможным объяснить степень активности минерализаторов по отношению к физико-механическим свойствам обожженных керами-

ческих масс с минерализующими добавками в зависимости от реологических свойств минерализаторов, в частности от динамической вязкости. Так, прочность массы с NaCl является максимальной (120 МПа) при минимальной вязкости из числа последовательных минерализаторов ($\eta_{1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и максимальной удельной растекаемости ($\rho_{\text{к.с.}1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 9,1 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{г}$), а прочность массы со стеклобоем минимальна (70 МПа) при максимальной вязкости $\eta_{1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и минимальной удельной растекаемости $\rho_{\text{к.с.}1400\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1,5 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{г}$. Как следует из представленных рядов активности минерализаторов, действие растворов регенерации и шламов алюминиевого производства, содержащих в своем составе компоненты исследованных минерализаторов в виде NaF, Na_3AlF_6 , AlF_3 , Na_2CO_3 , CaF_2 , более эффективно в сравнении с действием отдельных минерализаторов. Очевидно, это связано с образованием между минерализующими компонентами данных отходов эвтектических расплавов с более низкой вязкостью ($\eta = 4,9\text{--}1,07 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и подтверждает гипотезу о более низкой вязкости комбинированных минерализующих добавок в сравнении с отдельными минерализаторами. Повышение механической прочности, уменьшение водопоглощения и увеличение кажущейся плотности с вводом минерализующих добавок в значительной мере связывается с отсутствием или уменьшением в материале кристобалита, что объясняется его свойством разрыхлять материал с образованием открытых пор, снижая технические свойства, в частности морозостойкость изделий. Таким образом, снижение кристаллизации кристобалита в материале имеет практическое значение для повышения морозостойкости. Исследованные минерализующие добавки приводят к значительному уменьшению общей и открытой пористости, о чем свидетельствует снижение кажущейся плотности изделий (2,1 против 1,2 г/см³ у чистого каолина). Наряду с вышеотмеченным повышением плотности это указывает на увеличение количества стеклофазы в обожженных образцах.

С учетом установленных закономерностей повышения эффективности минерализаторов в зависимости от их термореологических свойств выявлены пути направленного изменения физико-технических свойств облицовочных керамических материалов на основе высококремнеземистых отходов промышленности путем создания каркасно-армированной и менее склонной к усадке и деформации структуры материала [3, 4]. В качестве кварцсодержащего компонента (содержание $\text{SiO}_{2\text{св}}$ от 65 до 90 масс. %) в облицовочных керамических массах перспективными представляются хвосты флотации молибденовых руд Сорского комбината, а также горелые формовочные земли ряда машиностроительных производств.

В целом модель композиционного облицовочного материала представляется в следующем виде. В качестве наполнителя композита выступает свободный оксид кремния. Источниками свободного оксида кремния являются кварц – полевошпатовый сорский песок, высококремнеземистая горелая земля, а также кремнеземистые примеси из глинистого компонента. Связующей матрицей служат глинистые минералы, плавни из кварц–полевошпатового сорского песка, стеклобой. Для усиления реакционной способности образующейся в процессе спекания жидкой фазы в состав керамической смеси введен низковязкий минерализатор в количестве 2 мас. % по катион-кислородному компоненту.

В соответствии с ранее проведенными исследованиями [5, 6] основными факторами, влияющими на процессы структурообразования высококремнеземистых масс, являются: соотношение $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}} - X_1$ (1,36 и менее), давление формования X_2 (28-35 МПа), температура обжига

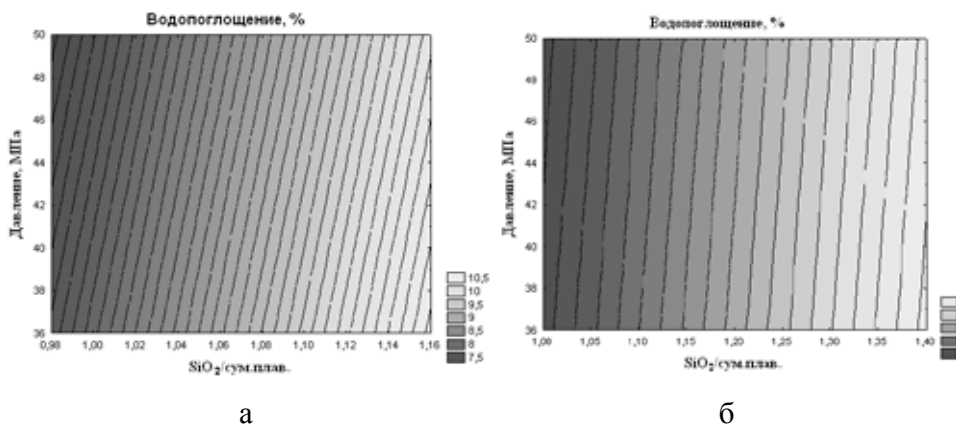


Рис. 6. Проекция линии равного водопоглощения образцов на основе сорских «хвостов» и садовой глины при температуре обжига 950 °С (а), горелой земли и садовой глины при температуре обжига 950 °С (б)

X_3 (950-1100 °С). На фиксированном уровне поддерживали размер частиц глины и стеклобоя (менее 0,056 мм), размер фракций отходов (-0,5+0,315 мм), содержание стеклобоя (25 масс. %), время изотермической выдержки при максимальной температуре (30 мин), формовочная влажность шихты (10 %). Параметрами оптимизации выбраны водопоглощение спеченных образцов (y_1) и их плотность (y_2).

Результаты оптимизации технологических параметров получения композиционного материала методом планирования (полный факторный эксперимент) представлены в программе «Статистика» (рис. 6, а и б).

Улучшение свойств керамических материалов с уменьшением соотношения $SiO_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$ связано с увеличением количества жидкой фазы и интенсификацией процесса спекания. Достигнутая плотная упаковка прессовки на стадии формования также способствует в значительной мере получению менее пористых структур с низким водопоглощением [5, 6].

С введением низковязких минерализаторов фазовый состав обожженных образцов изменяется в основном за счет превращений в системе кремнезема. Продукты распада глинистых минералов и стеклобой, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, обладают большой удельной поверхностью соприкосновения с расплавом. При этом расплавы минерализаторов имеют низкую вязкость (0,60–3) Па·с, хорошую смачиваемость относительно кремнезема. Все это обуславливает интенсивное растворение свободного кремнезема в расплаве минерализатора, о чем свидетельствует существенное снижение рефлексов кварца на дифрактограмме ($d/n = 0,334$ нм).

4. Заключение

Установлен и экспериментально обоснован ряд активности воздействия минерализаторов на основные процессы формирования кристаллизационных керамических структур в зависимости от их термореологических свойств в широком диапазоне вязкости $\eta=(0,60-10^{14})$ Па·с. Выявлено и экспериментально доказано свойство низковязких минерализаторов с $\eta=(0,6-3)$ Па·с растворять значительные количества кремнезема в глинистых системах, препятствуя

процессу кристобалитизации с одновременным увеличением объема жидкой фазы. Указанное свойство использовано при получении керамических облицовочных материалов из кремнеземистых техногенных продуктов.

Сформулированные принципы оценки минерализаторов по их терморологическим свойствам позволили выбрать, проверить и рекомендовать ряд перспективных отходов промышленности алюминиевой подотрасли.

Список литературы

- [1] *Никифорова Э.М.* Минерализаторы в керамической промышленности. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. 108 с.
- [2] *Волконский Б.В., Коновалов Н.Ф., Макашов С.Д.* Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Изд. литературы по строительству, 1964. 199 с.
- [3] Пат. № 2405756 РФ (2010) // Бюл. № 34.
- [4] Пат. № 2412129 РФ (2011) // Бюл. № 5.
- [5] *Kim H.G., Lee H.M., Kim K.T.* // Journal of Engineering Materials and Technology. 2001. V. 123. P. 221–228.
- [6] *M. Karel, S. Sarka.* // J. Mater. Sci. 2005. T. 40. № 21. C. 5581–5589.

Regulation of Processes Formation of Ceramic Crystallization Dispersed Systems

Eleonora M. Nikiforova and Roman G. Eromasov
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

The work contains the results of study of the rheological properties of the mineralizers in the temperature range firing ceramics. The methods of regulation of the formation of crystallization of ceramic dispersed systems by changing the thermorheological properties of the mineralizers. A number of active influence on the mineralizing processes of transformation in ceramic systems. Experimentally proven low viscosity property mineralizing dissolve a significant amount of silica in the clay systems. Developed formulations and process parameters receipt of facing ceramic materials based on quartz-bearing wastes of metallurgical and engineering enterprises.

Keywords: waste, sintering, viscosity, eutectic, water absorption, strength.
