

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕХОДА
ОТ КОНДЕНСАЦИОННОЙ К КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЕ
В КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ «БЕНТОНИТ-МИНЕРАЛИЗАТОР»**

Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Ступко Т.В., Кравцова Е.Д., Спектор Ю.Е.
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kmp198@inbox.ru;
*ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»,
Красноярск, e-mail: info@kgau.ru*

Интенсификация процесса спекания керамических масс путем использования минерализующих добавок является важным энергосберегающим решением, ускоряющим процессы формирования структуры керамического черепка и повышающим качественные показатели изделий. В статье приведены результаты исследований взаимодействия глинистых минералов с минерализующими добавками, способными активировать процессы силикатаобразования на примере глинистой породы бентонита, сложенного преимущественно глинистым минералом монтмориллонитом. Усиление процесса фазообразования и, как следствие, улучшение физико-механических свойств изделий на основе бентонитовых масс наблюдается с повышением вязкости минерализующих добавок. Повышение механической прочности, уменьшение водопоглощения и увеличение кажущейся плотности с вводом минерализующих добавок в значительной степени связывается с отсутствием или уменьшением в материале кристобалита, что объясняется его свойством разрыхлять материал с образованием открытых пор, снижая технические свойства и, в частности, морозостойкость изделий. Результаты исследований комплексной минерализующей добавки из высоко- и низковязкого минерализатора свидетельствуют о возможности снижения температуры плавления минерализатора и уменьшения его вязкости путем сочетания минерализующих добавок с различными реологическими характеристиками.

Ключевые слова: спекание керамических материалов, бентонит, минерализатор, температура спекания, вязкость, эвтектика

**PHYSICOCHEMICAL PROCESSES OF TRANSITION FROM THE CONDENSATION
TO THE CRYSTALLIZATION STRUCTURES IN THE CERAMIC SYSTEM
BENTONITE–MINERALIZER**

Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Stupko T.V., Kravtsova E.D., Spektor Y.E.
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kmp198@inbox.ru;
Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, e-mail: info@kgau.ru

Intensification of the process of sintering ceramic materials using mineralizing additives is an important energy-saving solution, accelerates the formation of the structure of ceramic crock and increasing product quality indicators. The work contains the results of study of the interaction of clay minerals with mineralizing additives able to activate processes silicate formation for example bentonite clay rock, composed mainly of clay mineral montmorillonite. Strengthening the phase formation and, consequently, improve the physical and mechanical properties of the products based on bentonite mass observed with increasing viscosity mineralizing additives. Increase the mechanical strength, reduced water absorption and increase the apparent density with input mineralizing additives largely related to the absence or reduction in the material cristobalite, because of its property to loosen the material to form the open cells, reducing the technical properties and, in particular, cold resistance. The results of studies of complex mineralizing additives from high- and low-viscosity mineralizer indicate the possibility of reducing the melting point of the mineralizer and reducing its viscosity by combining mineralizing additives with different rheological characteristics.

Keywords: sintering of ceramic materials, bentonite, mineralizer, the sintering temperature, viscosity, eutectic

Исследование эффективности действия минерализаторов на элементарные процессы диффузии, полиморфных превращений, спекания, диссоциации, плавления и др. открывает возможности теоретических обобщений в данной области [1, 3]. Влияние минерализаторов на ход реакций минералообразования отличается по характеру, интенсивности и направленности. Так, А.С. Гинзбург под минерализаторами понимал добавки, не входящие в состав синтезируемого соединения, а только способствующие течению физико-химических процессов [1, 3]. С энергетической точки зрения А.И. Августиник связывает действие минерализаторов с течением процессов по-

верхностной и объемной диффузии ионов в период твердофазных реакций в температурных интервалах до начала плавления, в интервале плавления и в период кристаллизации. П.П. Будников и А.М. Гинстлинг отмечали существенное воздействие минерализаторов на процессы спекания кристаллических тел, воздействуя при этом на скорость появления жидкой фазы в реакционной смеси [1, 3].

Г.В. Куколев и А.С. Бережной тесно увязывают роль минерализаторов с образованием твердых растворов внедрения и вычитания, что, по мнению авторов, может приводить к разрушению кристаллических решеток. При этом интенсивность процес-

сов изменения кристаллической решетки в существенной мере определяется соотношением радиусов и величины зарядов ионов реакционной смеси с минерализаторами.

Р. Барта объединил минерализующие добавки по характеру их влияния на твердофазные реакции, в частности, на добавки, влияющие на процессы и скорость образования центров кристаллизации, а также на кристаллические решетки и свойства кристаллических тел. При этом, как и А.И. Августиник, Р. Барта связывает действие минерализаторов с объемной диффузией ионов исходной фазы и минерализатора, поверхностной самодиффузией ионов в период твердофазных реакций.

По мнению Н.В. Белова, минерализующая роль ионов состоит в защите растущего кристалла от резорбции. На этот факт указывают Б.В. Волконский и П.Ф. Коновалов, обнаружившие в шлифах цементных клинкеров кристаллы алита и белита с резорбированными краями в случаях, когда не изменялись минерализаторы.

Определенный интерес представляет попытка связать действие минерализатора с эффективным радиусом его катиона. К. Маккензи предложил графическую интерпретацию муллитизирующего действия оксидов, отметив, что катионы таких добавок действуют тем интенсивнее, чем меньше их радиус, а интенсивность образования муллита зависит от прочности разрыва связи Me–O.

В. Эйтель также признавал существенное влияние размера ионов. При этом он рассматривал влияние минерализаторов на процессы превращений как результат взаимодействия потенциалов их электростатических полей со структурой ионных кристаллов. По Г.В. Куколеву, минерализующими оказываются добавки или их комбинации, у которых величина $E \cdot e^{-2}$ лежит в узких пределах: например, для каолинита –

0,36...0,70. При величинах энергии взаимодействия катиона с ионом O^{2-} , лежащих в этих пределах, устанавливается требуемое соотношение числа групп $[AlO_4]$ и $[AlO_6]$, при этом ионы кислорода связаны с катионами добавки еще слабо и превращают комплексы из SiO_4 в островные группы SiO_4 [3].

К настоящему времени практически отсутствуют исследования по оценке реологических свойств минерализующих добавок (степени вязкости, поверхностного натяжения, смачивающей способности) в температурном интервале обжига изделий и их влиянию на реакции минералообразования в керамических дисперсных системах. Выбор минерализующих добавок чаще всего сводится к эмпирическому подбору состава ускорителя спекания и условий его применения.

Материалы и методы исследований

Для понимания механизма воздействия минерализаторов на процессы перехода от коагуляционной к кристаллизационным структурам проведено исследование взаимодействия глинистых минералов с соединениями, способными активизировать реакции силикатообразования на примере глинистой породы бентонита, сложенного преимущественно глинистым минералом монтмориллонитом. Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Микроструктура спеченных керамических образцов исследована на микроскопе Axio observer. A1m.

Химический состав бентонита Черногорского месторождения представлен в таблице. Минералогический состав бентонита Черногорского месторождения: каолинит 10–18; монтмориллонит 47–50; гидрослюда 12–15; хлорит 1–2; кварц 9–10; полевой шпат 3–5; карбонаты 10–12; органическое вещество 1–2. Минералогический состав бентонита свидетельствует о полиминеральности глинистой породы, содержание в которой основного глинистого минерала монтмориллонита превалирует в значительной мере (47–59 масс.%) над содержанием каолинита и гидрослюды.

Химический состав исходного глинистого сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Бентонит черногорский	57,26	17,94	0,47	4,09	2,04	3,89	1,03	1,04	12,24

Минерализующим компонентом к монтмориллониту рассмотрены добавки в виде соединений: KCl, NaF, Na₃AlF₆, CaCl₂, стеклобой, различающихся реологическими характеристиками в период фазообразования, а также отходы алюминиевого производства в виде шламов и растворов регенерации фторсолей, содержащие в своем составе ряд минерализующих составляющих (NaF, Na₃AlF₆). Исследованные минерализующие добавки, характеризующиеся широ-

ким диапазоном вязкости $\eta = 0,6–10^{14}$ Па·с, условно разделены на две группы: высоковязкие добавки с $\eta = (10–10^{14})$ Па·с (стеклобой, эрклез) и низковязкие с $\eta = (0,6–6)$ Па·с (KCl, NaF, Na₃AlF₆, CaCl₂) [5].

Результаты исследований и их обсуждение

По отношению к глинистому минералу – монтмориллониту – проведено срав-

нительное исследование поведения при нагревании бентонита как без добавок, так и с добавками NaF и стеклобоя, различающихся 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 для бентонита в 116°C и сдвигает процесс, обусловленный дегидратацией и удалением межслоевой воды из решетки монтмориллонита в область более низких температур: NaF – на 15°C , стеклобоя – на 5°C . Анализ дифрактограмм, соответствующих массам на основе чистого бентонита и с минерализаторами, показывает, что в обожженном материале при температуре 1300°C кроме стекла и кварца содержится значительное количество муллита и незначительное количество кристобалита, фиксирующегося слабым пиком с $d/n = 0,407$ нм. Низкое содержание кристобалита объясняется повышенным количеством стеклофазы, способной растворить аморфный кремнезем, выделившийся в результате муллитизации, тем самым не превращая его в кристобалит. С введением минерализаторов фазовый состав обожженных образцов несколько меняется. Так, введение в бентонитовую массу KCl ($\eta_{1300^\circ\text{C}} = 0,65$ Па·с) приводит к полному исчезновению в составе обожженных образцов кристобалита и снижению рефлексов кварца с $d/n = 0,426; 0,334$ нм, что обусловлено растворением кварца в расплаве минерализатора, и далее, растворением избыточного аморфного кремнезема в расплаве, о чем свидетельствует отсутствие рефлекса кристобалита с $d/n = 0,407$ нм. По активности воздействия исследованных минерализаторов на характер кварцевых превращений, процесс муллитизации монтмориллонитовых масс, а также на улучшение физико-технических показателей керамики минерализаторы могут быть расположены в ряд (в скобках – динамическая вязкость добавок при соответствующих температурах, Па·с): при 1300°C – KCl (0,65) > растворы регенерации (1) > NaF (1,07) > шламы (1,6) > Na_3AlF_6 (1,65) > CaCl_2 (4,13) > стеклобой (10^5); при 1200°C – KCl (0,65) > растворы регенерации (1,15) > NaF (1,2) > шламы (1,6) > Na_3AlF_6 (1,65) > CaCl_2 (4,13) > стеклобой (10^5); при 1100°C – KCl (0,65) > растворы регенерации (1,3) > NaF (1,45) > шламы (1,6) > Na_3AlF_6 (2,1) > CaCl_2 (4,13) > стеклобой (10^5); при 1000°C – KCl (0,7) > растворы регенерации (1,3) > NaF (1,9) > шламы (1,9) > Na_3AlF_6

(2,83) > CaCl_2 (4,18) > стеклобой (10^6); при 900°C – KCl (0,83) > растворы регенерации (3,6) > NaF > шламы (3,8) > Na_3AlF_6 > CaCl_2 (4,5) > стеклобой (10^7); при 800°C – KCl > растворы регенерации (4,7) > NaF > шламы (4,9) > Na_3AlF_6 > CaCl_2 (5) > стеклобой (10^9).

Исходя из данных рядов представляется возможным объяснить степень активности минерализаторов по отношению к процессам структурообразования монтмориллонитовых масс с минерализующими добавками в зависимости от реологических свойств минерализаторов. Усиление процесса фазообразования и, как следствие, улучшение физико-механических свойств изделий на основе бентонитовых масс наблюдается с повышением вязкости минерализующих добавок. Так, прочность массы со стеклобойем (1% по катион-кислородному компоненту), является минимальной (83,5 МПа) из числа исследованных минерализаторов при максимальной вязкости минерализатора $\eta_{\text{стеклобоя } 1300^\circ\text{C}} = 10^5$ Па·с. Увеличение минерализующей добавки в виде стеклобоя до 2% по катион-кислородному компоненту (13,2% по массе минерализатора) приводит к незначительному повышению прочности обожженных керамических масс (на 18%), дальнейшее увеличение стеклобоя до 3% по катион-кислородному компоненту (19,8% по массе минерализатора) приводит к ухудшению физико-механических свойств образцов. Ввиду высокой вязкости расплава стеклобоя количество его в керамической массе для обеспечения наиболее полного охвата стеклофазой реагирующих компонентов шихты должно быть значительным (15–20%), в результате чего резко возрастает толщина стекловидной фазы, обволакивающей компоненты массы и, как результат, резко уменьшается ее эластичность и механическая прочность, что приводит к падению механической прочности черепка.

Повышение механической прочности, уменьшение водопоглощения и увеличение кажущейся плотности с вводом минерализующих добавок в значительной степени связывается с отсутствием или уменьшением в материале кристобалита, что объясняется его свойством разрыхлять материал с образованием открытых пор, снижая технические свойства и, в частности, морозостойкость изделий.

В связи с этим была проведена серия опытов с комбинированными минерализующими добавками стеклобоя и фтористого натрия, общее количество которых в массе составляло 1% по Na_2O , а соотношение стеклобоя и NaF – 1:1, 3:1, 1:3. Из приве-

денных зависимостей видно, что при сохранении постоянного количества минерализующего компонента – 1% по R_2O , замена части минерализатора с высокой вязкостью (стеклобоя) на низковязкий минерализатор (NaF) приводит к значительному увеличению прочности обожженных образцов – от 3,8 до 21 МПа, приближаясь при соотношении стеклобоя и NaF 1:3 к прочностным значениям образцов с чистой минерализующей добавкой NaF. Результаты исследований комплексной минерализующей добавки из высоко- и низковязкого минерализатора свидетельствуют о возможности снижения температуры плавления минерализатора и уменьшения его вязкости путем сочетания минерализующих добавок с различными реологическими характеристиками.

Наиболее эффективна с точки зрения воздействия на улучшение физико-механических показателей обожженных образцов комбинированная добавка из 0,5% NaF ($\eta_{1000^\circ C} = 1,9$ Па·с) и 1,65% стеклобоя ($\eta_{800^\circ C} = 10^9$ Па·с), образующая расплав при температуре на 130° ниже температуры плавления NaF, в то же время вязкость комбинированного минерализатора приближается к вязкости NaF ($\eta_{870^\circ C} = 4$ Па·с), что приводит к значительному повышению прочности образцов в интервале температур 850–900°C, превосходящей прочность образцов с NaF на 5 МПа, с добавкой стеклобоя – на 16 МПа. Таким образом, представляется целесообразным улучшать физико-механические показатели керамических масс с высоковязкими минерализующими добавками путем ввода незначительных количеств минерализатора с низкой динамической вязкостью в интервале температур обжига керамики [2, 4, 5].

Это особенно важно для отдельных высоковязких добавок, характеризующихся началом размягчения в области достаточно низких температур 575–375 °C (эрклез, борат кальция, стеклобой, фритта, цеолит, др.) для их активизации уже в данном температурном интервале. Сочетание высоковязких ($\eta = 10^{10}–10^{12}$ Па·с) добавок с низковязкими минерализаторами ($\eta = 0,6–5$ Па·с) приводит одновременно к снижению вязкости и сохранению низкой температуры плавления.

Заключение

Выявлено и экспериментально доказано свойство низковязких минерализаторов растворять значительные количества кремнезема в глинистых системах, в том числе и в бентонитовых породах, препятствуя процессу кристаллитизации с одновременным увеличением объема жидкой фазы.

По отношению к монтмориллониту экспериментально доказана возможность повышения эффективности высоковязких добавок и перевода их терморологических свойств в оптимальный диапазон путем комбинирования с низковязкими минерализаторами. Сочетание высоковязких добавок, имеющих низкую температуру размягчения, с низковязкими минерализаторами приводит к снижению вязкости и сохранению низкой температуры плавления.

Список литературы

1. Волконский Б.В., Коновалов Н.Ф., Макашов С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. – М.: Изд. литературы по строительству, 1964. – 199 с.
2. Изменение вязкости керамической системы с минерализаторами / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. – URL: www.science-education.ru/103-6282 (дата обращения: 20.11.2012).
3. Никифорова Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. – 108 с.
4. Фазовые превращения в системах «полиминеральное глинистое сырье – примеси – минерализатор» / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. – URL: www.science-education.ru/103-6206 (дата обращения: 07.11.2012).
5. Влияние терморологических свойств минерализаторов на формирование керамических структур / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, В.Ю. Таскин, В.И. Аникина // Вестник СибГАУ. – Красноярск, 2011. – Вып. 2(35). – С. 174–179.

References

1. Volkonsky B.V., Konovalov N.F., Makashov S.D. Mineralizers in the cement industry. M: Publishing House for the construction. 1964. 199 p.
2. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Simonova N.S., Vasileva M.N., Taskin V.Yu. Changing viscosity of ceramic system with mineralizer // Modern problems of science and education, 2012. no. 3. URL: www.science-education.ru/103-6282.
3. Nikiforova E.M. Mineralizers in Ceramics Industry: Monography / State University of Non-Ferrous Metals and Gold – Krasnoyarsk, 2004. 108 p.
4. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Simonova N.S., Vasileva M.N., Taskin V.Yu. Phase transformations in systems multi-mineral clay raw materials – impurities – mineralizer // Modern problems of science and education, 2012. no. 3. URL: www.science-education.ru/103-6206.
5. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Taskin V.Yu., Anikina V.I. Impact of thermorheological properties of mineralizers on ceramic structures formation // Messenger of Siberian State Aerospace University, 2011. no. 2. pp. 174–179.

Рецензенты:

Михлин Ю.Л., д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск;

Бурмакина Г.В., д.х.н., старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Работа поступила в редакцию 11.12.2012.