

УДК 620.22:621.763

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ НА БАЗЕ ГРУБОЗЕРНИСТОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

¹Еромасов Р.Г., ¹Никифорова Э.М., ²Ступко Т.В., ¹Раева О.В., ¹Шестаков И.Я.

¹ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kmp198@inbox.ru;

²ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»,

Красноярск, e-mail: info@kgau.ru

Проблемой, требующей научной и практической проработки при использовании техногенных продуктов, является интенсификация процессов спекания и направленное регулирование эксплуатационных свойств облицовочной керамики. В результате выполнения работы определены, научно обоснованы и расширены области технологически рационального применения в шихте техногенного сырья, на основе которых разработаны составы и способы получения облицовочных композиционных материалов с использованием в качестве материала скелета высококальциевого нефелинового шлама (до 30 масс. %). Разработана модель облицовочного композиционного материала на базе нефелинового шлама, обеспечивающая достижение принципа наиболее плотной упаковки скелета нефелинового шлама ($K_{тв} = 0.5$) и шихты на его основе ($K_{тв} = 0.4$) по принципу прерывной раздвинутой укладки. Максимальное заполнение дисперсной структуры твердой фазой и активное спекание керамики достигается при соотношении в скелете размеров фракций из грубозернистых техногенных продуктов от 1,5 до 5,5.

Ключевые слова: волластонит, анортит, геленит, фракция, плотность упаковки, синтез, водопоглощение

FORMATION OF THE STRUCTURE OF THE CERAMIC-BASED COARSE-GRAINED MAN-MADE MATERIALS

¹Eromasov R.G., ¹Nikiforova E.M., ²Stupko T.V., ¹Raeva O.V., ¹Shestakov I.Y.

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kmp198@inbox.ru;

²Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, e-mail: info@kgau.ru

Problem requiring research and practical study of the use of man-made products is the intensification of the processes of sintering and directed regulation of operational properties of the ceramic. As a result of the work defined, science-based and technology-enhanced field of rational use of man-made materials in the charge on which the developed compositions and methods for producing composite cladding materials using as material skeleton nepheline (up to 30 wt. %). A model of facing composites based on nepheline ensuring the achievement of the principle of closest packing skeleton nepheline ($K_{тв} = 0.5$) and the charge based on it ($K_{тв} = 0.4$) on a continuous push the installation. Maximum capacity of the dispersed structure of the solid phase and the active ceramic sintering is achieved with a ratio in the skeleton size fractions from the coarse-grained man-made products ranging from 1,5 to 5,5.

Keywords: wollastonite, anorthite, gehlenite, fraction, packing density, synthesis, absorption

В современных условиях в массах для изготовления строительной керамики расширяется применение разнородного и грубозернистого техногенного сырья. Отсутствует единый системный подход к получению композиционной керамики из непластичных грубозернистых масс, учитывающий свойства скелета и матричного материала и их взаимодействие. При этом сопутствующей проблемой, требующей научной и практической проработки, является интенсификация процессов спекания и направленное регулирование эксплуатационных свойств облицовочной керамики.

Материалы и методы исследований

Минералогически состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. РФА проводили с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов (ИПС ФИ). Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch». С учетом принципов создания малоусадочных масс перспективным объектом исследований выбран нефелиновый шлам

Ачинского глиноземного комбината, содержащий в своем химическом составе суммарное количество CaO и SiO₂ до 80 масс. %. В качестве подшихтовочных материалов рассмотрены глинистые породы различного минералогического типа, плавни и кварцсодержащие материалы.

Результаты исследований и их обсуждение

Процесс роста водопоглощения и соответствующий этому рост прочности образцов при изгибе (рис. 1) наиболее интенсивно происходит в интервале соотношения CaO/SiO₂ от 0,4 до 0,9, что очевидно совпадает с ростом процесса кристаллизации волластонита и достоверно установлено проведенными ранее исследованиями [1–3, 8, 9].

Рост водопоглощения связан с формированием каркаса из разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов волластонита, определяющего повышенную пористость, и, как следствие, повышенное водопоглощение образцов. Интенсивность наивысшей пористости практически совпадает с пиком максимальной прочности при соотношении CaO/SiO₂ 0,9–1.

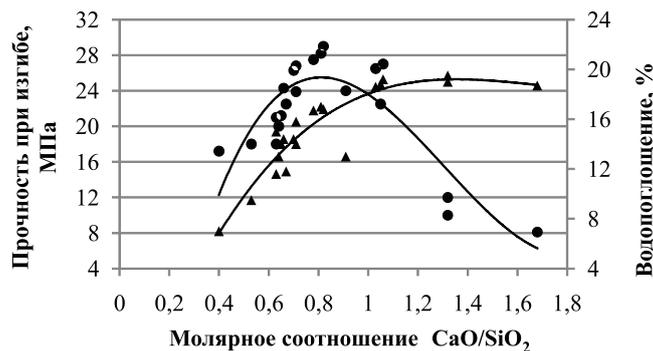


Рис. 1. Зависимость водопоглощения (1) и прочности при изгибе (2) образцов от молярного соотношения CaO/SiO_2

Результаты предварительных исследований по влиянию количества скелета из нефелинового шлама в шихте на свойства

обожженных керамических материалов приведены на рис. 2.

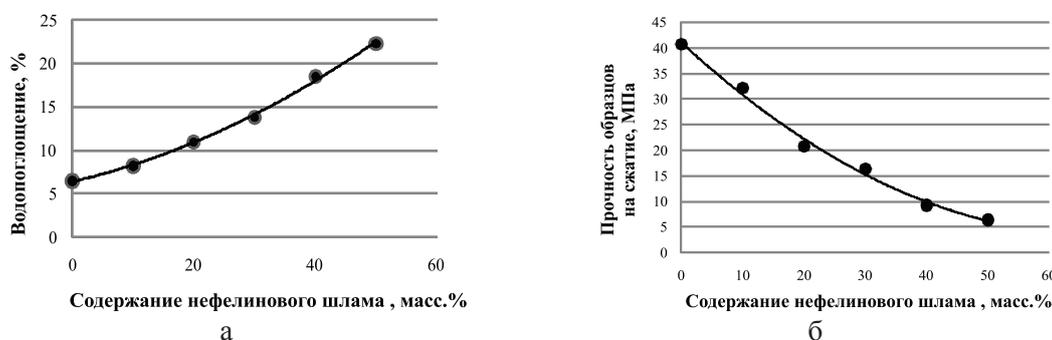


Рис. 2. Зависимость водопоглощения (а) и прочности при сжатии (б) обожженных образцов от содержания нефелинового шлама

Предельное содержание нефелинового шлама в 30 масс. % определяется границей резкого изменения физико-механических свойств с последующим увеличением содержания отхода. Оптимизацию фракционного состава нефелинового шлама осуществляли на составе (масс. %): нефелиновый шлам – 30, глина компановская – 62, кварцевый песок – 8, которому соответствует молярное соотношение CaO/SiO_2 , равное 0,4 [4, 6, 7].

Оптимизация фракционного состава нефелинового шлама и шихт на их основе проведена в соответствии с предложенной моделью создания композиционного облицовочного материала. В качестве заполнителя композита выступает крупная фракция нефелинового шлама. В качестве связующего матричного материала рассмотрен глинистый компонент с соответствующей подшихтовкой кварцевым компонентом в виде отходов промышленности для поддержания установленного соотношения CaO/SiO_2 . При использовании в качестве скелета крупных фракций нефелинового шлама упрочняющими элементами композита являются высокопрочные новообразо-

вания как в зернах скелета и в матричном материале, так и на границах взаимодействия отдельных элементов композита. Особенностью упаковки рассматриваемой дисперсной системы является содержание мелкой фракции (глина и кварцевый песок) выше оптимального предела, что определяет формирование раздвинутого скелета нефелинового шлама. На рис. 3 представлены модели упаковки керамической шихты на основе нефелинового шлама, на рис. 4 – результаты оптимизации фракционного состава нефелинового шлама.

Первый этап изменения структуры связан с процессом образования коагуляционных структур. При этом механизм формирования коагуляционной структуры связан с коагуляцией частиц дисперсной фазы (в частности, преимущественно за счет тонкодисперсной фазы матрицы на основе глины и кварцевого компонента), а также за счет увеличения степени объемного заполнения дисперсионной системы. Количественной мерой оценки процесса формирования коагуляционной структуры приняты такие показатели скелета, как плотность после

утряски и коэффициент упаковки (рис. 4,а). Получение максимально плотного скелета ($K_{\text{тв}} = 0,5$) возможно при сочетании фрак-

ций $-0,315 + 0,08$ и $-0,056$ мм в соотношении 70:30, либо фракций $-0,315 + 0,08$ и $+ 0,08 - 0,056$ мм в тех же соотношениях.

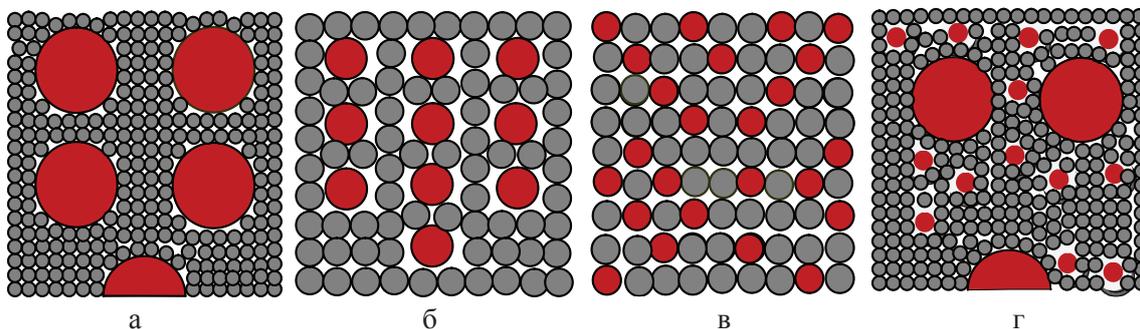


Рис. 3. Модель упаковки двухфракционной керамической шихты на основе нефелинового шлама (30 масс. %) с добавлением глины и кварцевого песка фракции менее 0,056 (70 масс. %): а – фракция $-0,315 + 0,08$; б – фракция $-0,08 + 0,056$; в – фракция менее 0,056; г – на основе нефелинового шлама фракции $-0,315 + 0,08$ и фракции $-0,08 + 0,056$ в соотношении 2:1

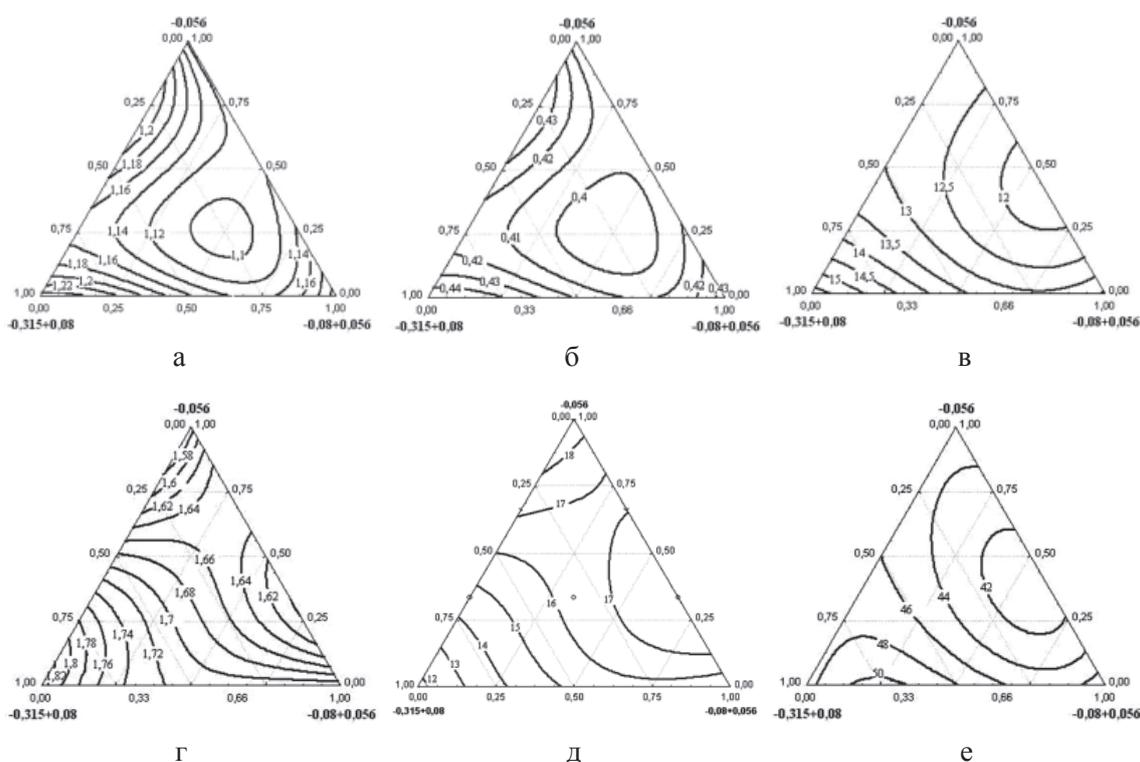


Рис. 4. Проекция линий равных плотности утряски (а), $K_{\text{тв}}$ шихты (б), прочности сформованных и высушенных образцов (в), а также кажущейся плотности (г), водопоглощения (д) и прочности на сжатие образцов (е) при температуре обжига 950 на трехкомпонентный симплекс

Результаты оптимизации фракционно-го состава шихты на основе нефелинового шлама и матричного материала из глины и кварцевого компонента представлены на рисунке 4,б. Получение максимально плотной шихты как на основе нефелинового шлама возможно при использовании моно фракции $-0,315 + 0,08$ и двухфракционной смеси $-0,315 + 0,08$ и $-0,08 + 0,056$ мм в соотношении 70:30 с добавлением мел-

кой фракции глины и кварцевого компонента. Существенное увеличение содержания мелкой фракции в шихте приводит к значительному снижению плотности ее упаковки, что, очевидно, связано с образованием частицами малых размеров рыхлых коагуляционных структур, препятствующих плотной упаковке частиц. Второй этап связан с образованием конденсационных структур, представляющих собой

крупные пространственные микросетки, образуемые из коагуляционных структур вследствие уменьшения в системе жидкой фазы. В конденсационных структурах возникает непосредственный контакт между частицами фазы, в результате чего прочность конденсационной структуры увеличивается. Именно прочность при сжатии отформованных и высушенных образцов выбрана в качестве количественной меры оценки взаимосвязи развития конденсационной структуры с фракционным составом скелета и шихты на его основе (рис. 4, в). Высокие показатели прочности на стадии формирования конденсационной структуры связаны, очевидно, с достигнутым эффектом плотности упаковки и, предположительно, с процессами взаимодействия двухкальциевого силиката с водой затворения с последующим формированием прочных структур гидросиликатов кальция на стадии сушки. Третий этап связан с формированием кристаллизационных структур, в которых пространственные сетки образуются в результате непосредственного срастания отдельных кристаллов новообразований, что сопровождается существенным уплотнением системы и ростом ее прочности. В качестве количественной меры оценки взаимосвязи развития кристаллизационной структуры с фракционным составом скелета и шихты на его основе выбраны прочность обожженных образцов, их водопоглощение и кажущаяся плотность (рис. 4 г, д, е). Каркас в виде спека крупной фракции нефелинового шлама, а также новообразования, кристаллизующиеся на основе нефелинового шлама и подшихтовочных материалов, могут расцениваться как включения, равномерно распределенные в матрице и выполняющие упрочняющую функцию. Для выявления особенностей формирования фазового состава и структуры керамической плитки проведены дериватографические и рентгеноструктурные исследования исходных сырьевых материалов и композиций оптимального состава на их основе.

Основными кристаллическими фазами, содержащимися в отвальном нефелиновом шламе, является двухкальциевый силикат $C_2S \beta$ - C_2S . При этом выявленные существенные различия в минералогическом составе свежего и лежалого нефелинового шлама определяются, как следует из обширных исследований Шморгуненко Н.С. и Корнеева В.И [5], повышенной активностью двухкальциевого силиката и склонностью к гидрохимическим превращениям. Анализ

дериватограмм (рис. 5) нефелинового шлама позволил выявить ряд эндотермических эффектов: при температурах 125°C (удаление физически связанной воды), 450–500°C (удаление химически связанной воды из гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов), 700–750°C (разложение карбонатов).

Наличие существенного количества карбонатов в нефелиновом шламе связано, в основном, с исходным составом шихты из известняка и нефелина [5]. Механизм образования в процессе вылеживания дополнительного количества карбоната кальция вполне определен Шморгуненко Н.С. и Корнеевым В.И, которые связывают эти явления с естественной гидратацией двухкальциевого силиката с выделением гидроксида кальция [5]. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа позволили выявить содержание основных кристаллических фаз в нефелиновом шламе, колеблющееся в зависимости от условий и времени его хранения, а именно (масс.%): двухкальциевый силикат – от 86 до 46; алюмосиликаты натрия и кальция – 4–11; гидросиликаты кальция – 4–5; карбонаты кальция – 5–40. Характер фазовых превращений глинистого сырья при обжиге определяет возможность кристаллизации дополнительных полезных кристаллических фаз. Так, глина Компановского месторождения, представленная преимущественно глинистым минералом каолинитом и мусковитом с сопровождением примесных акцессорных минералов кварца и полевого шпата, предопределяет возможность образования муллитоподобной фазы $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ в интервале спекания облицовочных керамических масс. Монтморрилонитовая составляющая исследованного глинистого сырья определяет существование фазы кварца SiO_2 , который при температуре 1000°C переходит в кристобалит. Кроме того, в области температур обжига облицовочной керамики обнаружена фаза анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Образование метасиликата кальция $CaO \cdot SiO_2$ вероятнее всего через фазу ларнита $CaO \cdot SiO_2$ при нарастающем избытке оксида кремния. Таким образом, проведенный анализ фазовых превращений в керамической шихте на основе глинистого сырья различного минералогического состава, нефелинового шлама с подшихтовкой кварцевым песком устанавливает содержание отдельных кристаллических фаз, синтезируемых в основном в системах $CaO-SiO_2$ и $SiO_2-Al_2O_3-CaO$.

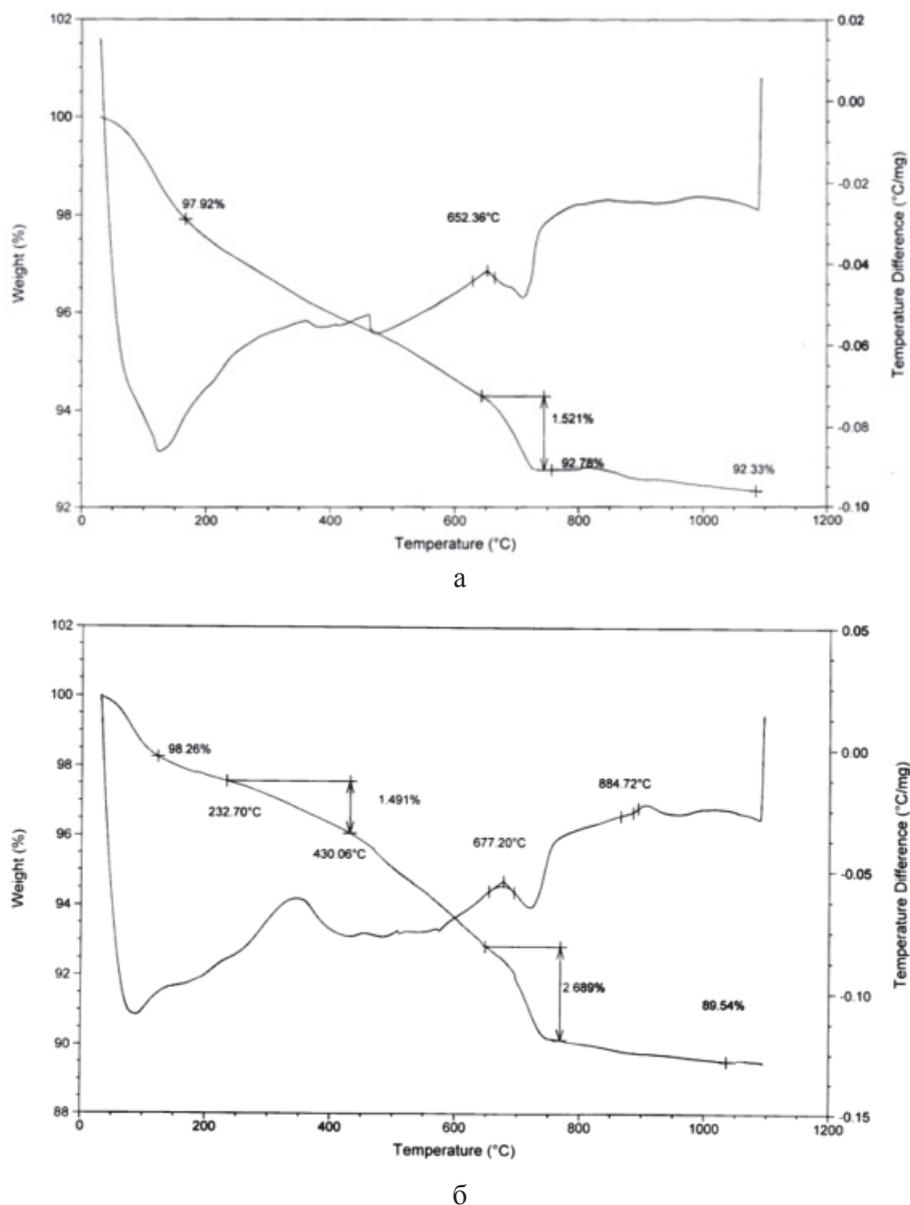


Рис. 5. Дериватограммы нефелинового шлама:
а – свежий продукт; б – лежалый

Заключение

Предложена модель облицовочного композиционного материала на базе техногенного сырья, обеспечивающая достижение принципа наиплотнейшей упаковки скелета и шихты на его основе при соотношении упрочняющего скелета и матрицы от 0,4 и выше. На математических моделях оптимизированы технологические параметры получения облицовочных композиционных материалов, исследованы физико-химические процессы синтеза полезных кристаллических фаз из техногенных продуктов и глинистых систем каолинового,

гидрослюдистого и монтмориллонитового типа. Установлена взаимосвязь высоких эксплуатационных свойств облицовочных композиционных материалов на основе кальциевых скелетов за счет образования муллитоподобной фазы, волластонита, анортита, геленита как в материалах скелета и матрицы, так и в зоне их контакта. Установлено оптимальное молярное соотношение CaO/SiO_2 в составах облицовочной керамики на основе скелета из нефелинового шлама, обеспечивающее максимальный выход волластонита и соответствующее 0,4–0,67.

Список литературы

1. Синтез керамических облицовочных материалов в системе CaO–SiO₂ / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Д.А. Гриценко, Е.Н. Осокин, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4. URL: www.science-education.ru/104-6670.

2. Облицовочная строительная керамика на базе кальций-силикатного техногенного сырья / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: www.science-education.ru/106-8046.

3. Оптимизация технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе кальций-силикатного техногенного сырья / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: www.science-education.ru/106-8048.

4. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса // Патент России № 2422399. – 2011. – Бюл. № 18.

5. Шморгуненко Н.С., Корнеев, В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства: учеб. пособие / Н.С. Шморгуненко, В.И. Корнеев. – М.: Металлургия, 1982. – 128 с.

6. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки // Патент России № 2412129. – 2011. – Бюл. № 5.

7. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Способ изготовления облицовочной керамики // Патент России № 2431625. – 2011. – Бюл. № 29.

8. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М. Прогнозирование свойств облицовочной строительной керамики на базе промышленных отходов // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия техника и технологии. – 2011. – № 5. – С. 547–556.

9. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе / А.Ф. Шиманский, А.М. Погодаев, А.С. Самойло, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 3. – С. 40–44.

References

1. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Gritsenko D.A., Osokin E.N., Taskin V.Yu. Synthesis of ceramic materials in fac-

ing the system CaO–SiO₂ // Modern problems of science and education, 2012. no 4. URL: www.science-education.ru/104-6670.

2. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Stupko T.V., Kravtsova E.D., Spektor Yu. E. Facing construction ceramics on the base of calcium-silicate industrial wastes // Modern problems of science and education, 2012. no 6. URL: www.science-education.ru/106-8046.

3. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Kravtsova E.D., Spektor Yu. E. Optimization of process parameters obtaining facing ceramic materials based on calcium silicate man-made materials // Modern problems of science and education, 2012. no. 6. URL: www.science-education.ru/106-8048.

4. Nikiforova E.M., Eromasov R.G. Ceramic material // Russian Patent № 2422399. 2011. Bull. no. 18.

5. Shmorgunenکو N.S., Korneev V.I. Complex processing and the use of dump sludge from alumina production. M: Metallurgy. 1982. 128 p.

6. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Nikiforov A.I. Raw mix for the production of ceramic facing tiles // Russian Patent no. 2412129. 2011. Bull. no. 5.

7. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Nikiforov A.I. The method of manufacturing the facing ceramic // Russian Patent no. 2431625. 2011. Bull. no. 29.

8. Eromasov R.G., Nikiforova E.M. Forecasting properties of facing construction ceramics on the base of industrial wastes. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, no. 5, 2011 pp. 547–556.

9. Shimanskiy A.F., Pogodayev A.M., Samoilo A.S., Vereshchagin V.I. Solid-Phase Synthesis of Wollastonite and Investigation into Performance Characteristics of Ceramics Based thereon. Refractories and technical ceramics, no. 3, 2009 pp. 40–44.

Рецензенты:

Пашков Г.Л., д.т.н, профессор, ФГБУН «Институт химии и химической технологии СО РАН», г. Красноярск;

Кузнецов П.Н., д.х.н., в.н.с. лаборатории гидromеталлургических процессов, ФГБУН «Институт химии и химической технологии СО РАН», г. Красноярск.

Работа поступила в редакцию 19.02.2013