

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА

**Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Бабицкий Н.А.,  
Васильева М.Н., Симонова Н.С.**

*ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kmp198@inbox.ru;  
ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»,  
Красноярск, e-mail: info@kgau.ru*

В статье представлены результаты дилатометрического и рентгенофазового анализа керамических образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава. Установлено, что формирование кристаллизационной структуры облицовочной керамики зависит от дисперсности нефелинового шлама, входящего в состав шихты. Содержание волластонита в обожженном материале увеличивается с 5,52 до 9,56 и далее до 16,2 масс. % при изменении используемой фракции нефелинового шлама от  $-0,315 + 0,08$ , до  $-0,08 + 0,056$  и до  $-0,056$  в сочетании с глиной и кварцевым песком фр. менее 0,056 мм. При этом по данным дилатометрического анализа значение усадки керамической массы в зависимости от фракции нефелинового шлама увеличивается с 1,78 до 1,87% и происходит изменение механизма спекания. Содержание основных кристаллических фаз и микроструктура подтверждает выявленные закономерности изменения физико-механических показателей обожженных образцов в зависимости от дисперсности нефелинового шлама.

**Ключевые слова:** нефелиновый шлам, волластонит, фракция, спекание, дилатометрия, усадка

## RESEARCH BAKING TILES CERAMIC MATERIALS BASED ON NEPHELINE SLUDGE

**Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Babitskiy N.A.,  
Vasileva M.N., Simonova N.S.**

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kmp198@inbox.ru;  
Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, e-mail: info@kgau.ru*

The results of dilatometric and x-ray phase analysis of ceramic samples with nepheline sludge various fractional composition. The formation of the ceramic crystal structure depends on the fineness of nepheline, which is part of the charge. Contents wollastonite calcined material increases from 5,52 to 9,56 and further to 16,2 wt. %, as the fraction used nepheline sludge from  $-0,315 + 0,08$ , to  $-0,08 + 0,056$  and to  $-0,056$  and combined with clay and quartz sand fractions, less than 0,056 mm. In this case, according to the dilatometric analysis of the value of shrinkage of the ceramic mass, depending on the fraction of nepheline sludge increases from 1,78 to 1,87%, and a change in the mechanism of sintering. Contents of the main crystalline phases and microstructure confirms the identified patterns of change in physical and mechanical properties of fired samples, depending on the fineness of nepheline sludge.

**Keywords:** nepheline sludge, wollastonite, fraction, sintering, dilatometry, the shrinkage

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 [2, 4, 5] установлено, что формирование дисперсной структуры и направленное изменение физико-механических свойств облицовочной керамики из грубозернистых непластичных масс определяется размерами фракций скелета (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 изу-

чения 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.

### Материалы и методы исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch». 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 табл. 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

**Результаты исследований и их обсуждение**

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

На рис. 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.

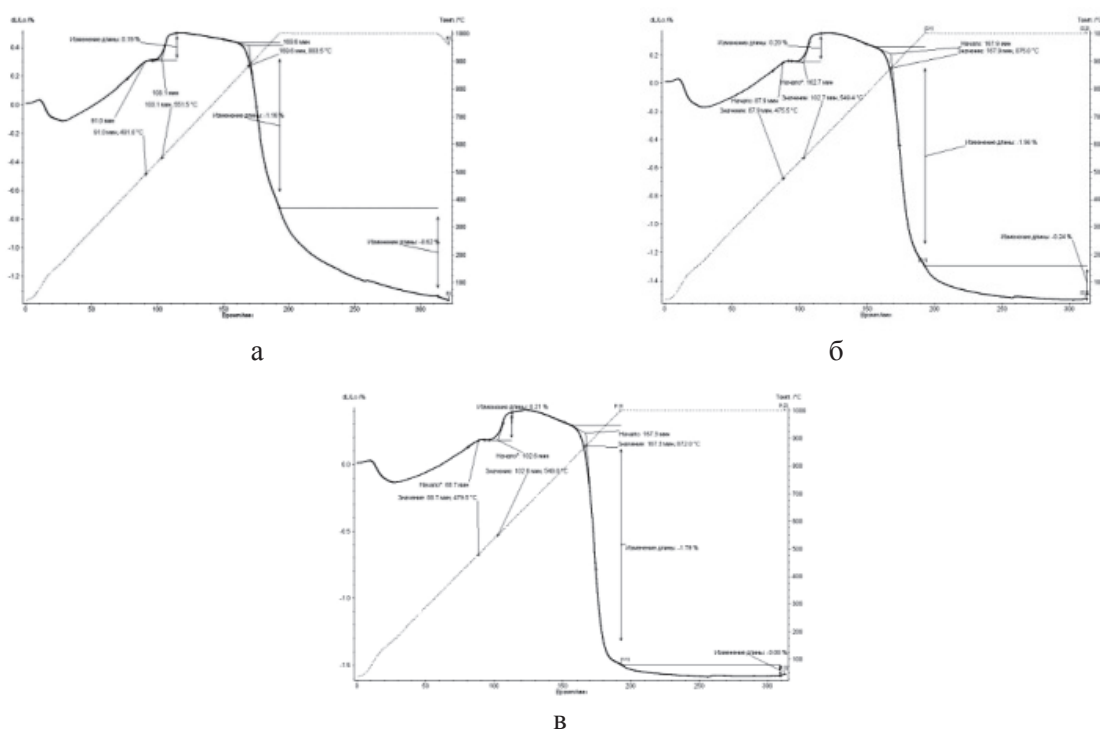


Рис. 1. Dilатометрические кривые спекания керамических образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава:

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

В процессе нагрева от 20 до 200°C 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°C происходит скачкообразное увеличение (на 0,19–0,21%) размеров образцов, связанное с полиморфным превращением кварца из β- в α-модификацию. Начало ин-

тенсивной усадки образцов фиксируется при температуре 875–885°C. Для интерпретации результатов dilatометрических измерений построили график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания, принимая за нулевую точку начало усадки при температуре 750°C (рис. 2). Кривые усадки разбиты на два участка (пунктирная линия на рис. 2). Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур 750–1000°C, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре 1000°C в течение двух часов.

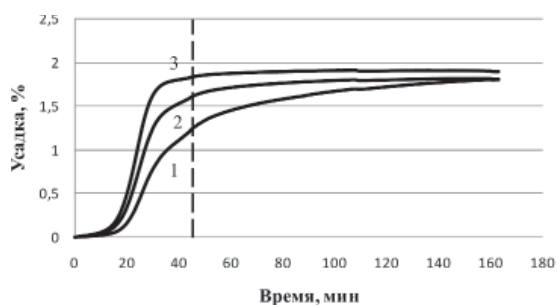


Рис. 2. Изменение относительной линейной усадки во времени шихт с нефелиновым шламом различного гранулометрического состава:

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 табл. 2.

**Таблица 2**  
Усадка керамических образцов в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама

Фракция нефелинового шлама	Усадка образца, %		Общая усадка, %
	Участок 2	Участок 1	
$-0,315 + 0,08$	0,62	1,16	1,78
$-0,08 + 0,056$	0,24	1,56	1,8
$-0,056$	0,08	1,79	1,87

Как следует из рис. 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 соче-

тании 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 табл. 3. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 3.

Синтез волластонита возможен за счет непосредственного взаимодействия свободного оксида кремния  $\text{SiO}_2$  со свободным оксидом кальция  $\text{CaO}$  и карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$ , а также 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) [6, 7]. Протекание данных реакций в температурном интервале  $800\text{--}1100^\circ\text{C}$  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  $80\text{--}85$  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 нефелиново-го шлама увеличивается площадь поверхно-

сти и свободная энергия его частиц (состоящих преимущественно из фазы ларнита), способствующая твердофазному синтезу волластонита.

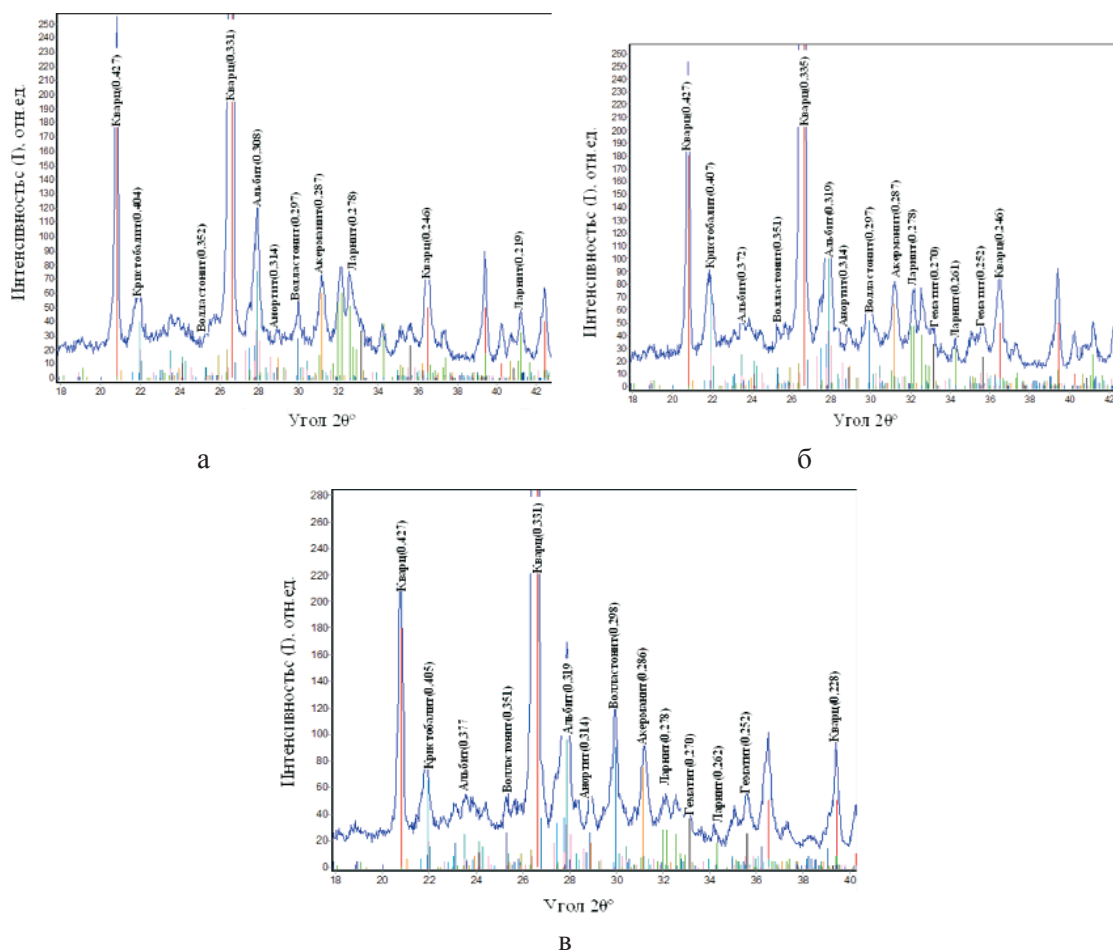


Рис. 3. Рентгенограммы обожженных керамических образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава:  
 а – фр.  $-0,315 + 0,08$ ; б – фр.  $-0,08 + 0,056$ ; в – фр.  $-0,056$

Таблица 3

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

Определение возможного механизма спекания проведено по стандартной методике обработки данных усадки образцов при изотермической выдержке по уравнению:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = K\tau^n,$$

где  $\Delta l/l_0$  – относительная линейная усадка, %;  $\tau$  – продолжительность спекания,

мин;  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $n$  – показатель, зависящий от механизма спекания.

Кривые усадки образцов при изотермической выдержке носят затухающий характер, усиливающийся при уменьшении размеров частиц нефелинового шлама, на которых можно выделить три участка (рис. 4).

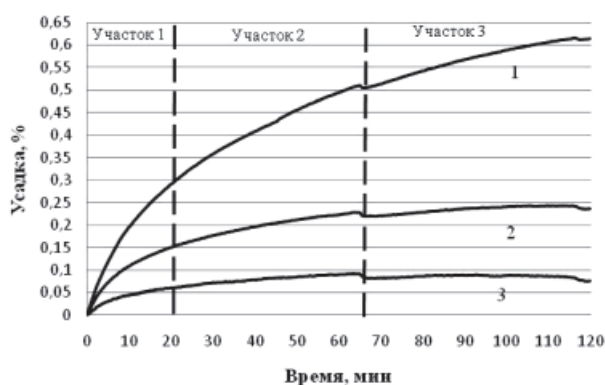


Рис. 4. Изменение относительной линейной усадки во времени образцов с нефелиновым шламом различного гранулометрического состава:

1 – фр.  $-0,315 + 0,08$ ; 2 – фр.  $-0,08 + 0,056$ ; 3 – фр.  $-0,056$

Результаты определения показателя  $n$  представлены в табл. 4.

Таблица 4

Изменение показателя  $n$  в уравнении в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама

Фракция нефелинового шлама, мм	Показатель $n$		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
$-0,315 + 0,08$	3,9778	1,0948	0,4751
$-0,08 + 0,056$	1,5488	0,38	0,1003
$-0,056$	0,472	0,1123	0,0166

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, и 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.

Анализируя данные по изменению значения показателя  $n$  в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама, входящего в состав керамических масс,

можно предположить реализацию следующих механизмов спекания. Для фракции нефелинового шлама ( $-0,315 + 0,08$  мм) высокому значению показателя  $n$  (3,97) в начальный период изотермической выдержки соответствует механизм перегруппировки частиц, завершающий начальную стадию жидкофазного спекания. В дальнейшем в процессе изотермической выдержки происходит постепенное уменьшение количества жидкой фазы и, предположительно, происходит переход к твердофазному спеканию по механизму диффузионно-вязкого течения (участок 2, показатель  $n = 1$ ), завершающемуся по механизму объемной диффузии (участок 3, показатель  $n = 0,47$ ).

Спекание керамических масс, содержащих более мелкие фракции нефелинового шлама ( $-0,08 + 0,056$  мм) и ( $-0,056$  мм), протекает иначе. Процесс перегруппировки частиц заканчивается еще на стадии неизотермического спекания за счет образования кристаллической фазы волластонита со значительным снижением количества жидкой фазы, о чем свидетельствуют рентгенографические исследования спеченных образцов. Кристаллизация волластонита способствует формированию каркаса из разнонаправленных игольчатых кристаллов, о чем свидетельствует уменьшение усадки и показателя  $n$  на стадии изотермической выдержки. При этом в период изотермической выдержки в керамических массах реализуется твердофазный процесс

спекания по механизму объемной диффузии, начиная с участка 2 для фракции нефелинового шлама  $-0,08 + 0,056$  мм (показатель  $n = 0,38$ ) и участка 1 для фракции менее  $0,056$  (показатель  $n = 0,47$ ).

Микроструктура образцов облицовочной керамики на основе нефелинового шлама регулируемого фракционного состава, обожженных при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , представлена на рис. 5.

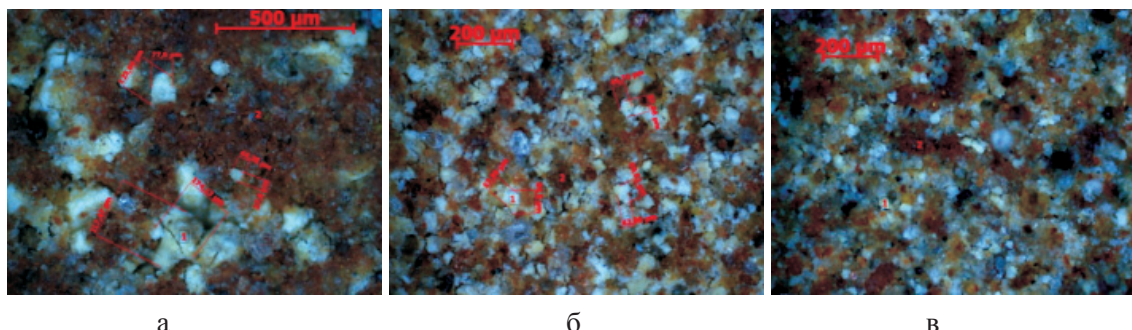


Рис. 5. Микроструктура облицовочной керамики на основе нефелинового шлама: а – фр.  $-0,315 + 0,08$  мм; б – фр.  $-0,08 + 0,056$  мм; в – фр.  $-0,056$  мм

Приведенные исследования микроструктуры в значительной степени совпадают с разработанной моделью формирования коагуляционно-кристаллизационных структур в композиционном материале в зависимости от размера упрочняющего скелета и матрицы [2].

#### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что формирование кристаллизационной структуры облицовочной керамики зависит от дисперсности нефелинового шлама, входящего в состав шихты. Содержание волластонита в обожженном материале увеличивается с 5,52 до 9,56 и далее до 16,2 масс. % при изменении используемой фракции нефелинового шлама от  $-0,315 + 0,08$  до  $-0,08 + 0,056$  и далее до  $-0,056$  в сочетании с глиной и кварцевым песком фр. менее  $0,056$  мм. При этом, по данным дилатометрического анализа, значение усадки керамической массы увеличивается с 1,78 до 1,87%, что сопровождается изменением механизма спекания. Содержание основных кристаллических фаз и микроструктура подтверждает полученные закономерности изменения физико-механических показателей обожженных образцов в зависимости от дисперсности нефелинового шлама [1, 2, 4].

#### Список литературы

1. 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](http://www.science-education.ru/106-8048).
2. Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, О.В. Раева, И.Я. Шестаков // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (ч. 3). – С. 560–565; URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10000443](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000443).
3. Синтез керамических облицовочных материалов в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  / 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](http://www.science-education.ru/104-6670)

4. 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](http://www.science-education.ru/106-8046).

5. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса: патент России № 2422399. 2011. Бюл. № 18.

6. 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.

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

#### References

1. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Kravtsova E.D., Spektor Y. 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](http://www.science-education.ru/106-8048).
2. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Raeva O.V., Shestakov I.Y. Formation of the structure of the ceramic-based coarse-grained man-made materials // Fundamental research, –2013. no 4 (part 3) p. 560–565. URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10000443](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000443).
3. Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Gritsenko D.A., Osokin E.N., Taskin V.Yu. Synthesis of ceramic materials in facing the system  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  // Modern problems of science and education, 2012. no 4. URL: [www.science-education.ru/104-6670](http://www.science-education.ru/104-6670).
4. 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](http://www.science-education.ru/106-8046).
5. Nikiforova E.M., Eromasov R.G. Ceramic material // Russian Patent № 2422399. 2011. Bull. no. 18.
6. 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.
7. Shmorgunenko N.S., Korneev V.I. Complex processing and the use of dump sludge from alumina production. M: Metallurgy. 1982. 128 p.

#### Рецензенты:

Патрушев В.В., д.т.н., ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Институт химии и химической технологии СО РАН», г. Красноярск;  
Голоунин А.В., д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Институт химии и химической технологии СО РАН», г. Красноярск.

Работа поступила в редакцию 11.07.2013.