

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

**СПЕКАНИЕ ОБЛИЦОВОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС  
НА ОСНОВЕ КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВОГО СОРСКОГО ПЕСКА****Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Самойло А.С.,  
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 физико-химических исследований облицовочных керамических масс на основе кварц-полевошпатового сорского песка различного фракционного состава. Установлено, что формирование кристаллизационной структуры облицовочной керамики и реализующийся механизм спекания зависит от дисперсности техногенного отхода, входящего в состав шихты в качестве скелета, образованного зернами кварца и полевого шпата. Выявлена взаимосвязь формирования кристаллизационной структуры облицовочной керамики и механизма спекания с фракционным составом сорских «хвостов», входящих в состав шихты. Общая усадка керамических масс в процессе обжига увеличивается с 0,4 до 0,59 и далее до 0,97% при изменении используемой фракции сорских «хвостов» от  $-0,315 + 0,08$  до  $-0,08 + 0,056$  и далее до  $-0,056$  мм в сочетании со стеклобоем и глиной фр. менее 0,056 мм. Рентгенофазовый анализ позволил выявить уменьшение содержания кварца с 49,9 до 44,4 масс. %, увеличение содержания анортноклаза с 9,9 до 18,1 масс. % и кристобалита с 3,47 до 5,09 масс. % при уменьшении размера фракции сорских «хвостов». Содержание основных кристаллических фаз и микроструктура подтверждает полученные ранее закономерности изменения физико-механических показателей обожженных образцов в зависимости от дисперсности сорских «хвостов».

**Ключевые слова:** сорские «хвосты», полевые шпаты, механизм спекания, усадка, фракция, dilatometрия**STUDY SINTERING CHARACTERISTICS OF FACING CERAMIC  
MATERIALS BASED ON QUARTZ-FELDSPAR SAND SORA****Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Samoylo A.S.,  
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 physico-chemical studies of facing ceramic materials based on quartz-feldspar sand Sora various fractional composition. The formation of the ceramic crystal structure and mechanism of sintering is realized depends on the dispersion of industrial waste, which is part of the charge as a skeleton formed by grains of quartz and feldspar. The correlation between the formation of crystal structure and mechanism of the ceramic sintering fractional composition of Sora «tails» that are part of the charge. Total shrinkage of ceramic materials in the process of firing increased from 0,4 to 0,59 and then to 0,97% as the fraction of Sora used the «tails» of  $+0,08$  to  $-0,08-0,315$   $0,056-0,056$  mm to continue in combination with cullet and clay fraction less than 0,056 mm. X-ray phase analysis revealed a decrease in quartz content from 49,9 to 44,4 wt. % And an increase anorthoclase content from 9,9 to 18,1 wt. % And cristobalite from 3,47 to 5,09 wt. % With decreasing the size of the fraction of Sora «tails». Contents of the main crystalline phases and microstructure obtained confirms the earlier patterns of change in physical and mechanical properties of fired samples, depending on the fineness of Sora «tails».

**Keywords:** SORA «tails», feldspars, the mechanism of sintering, shrinkage, fraction, dilatometry

Теория и практика керамического производства располагает рядом принципов получения малоусадочных масс за счет создания каркасноармированной и менее склонной к усадке и деформации структуры керамического материала. В качестве перспективных материалов для создания малоусадочных масс исследован кварц-полевошпатовый песок Сорского молибденового комбината (сорские «хвосты»).

Спекание керамических масс с сорскими «хвостами» имеет ряд отличительных особенностей от спекания керамических масс с горелой формовочной землей, связанных с их химическим составом. Согласно результатам рентгенофазового и минералогического анализа, содержание кварца составляет 28,2 масс. %. В остальном сорские «хвосты» представлены альбитом и поле-

выми шпатами. Содержание значительного количества полевых шпатов, по некоторым оценкам, способствует усилению плавнеобразующего эффекта в керамических массах, причем свойство сорских «хвостов» как плавней в значительной мере зависит от их дисперсности. В то же время в работах [6, 7, 8] отмечено, что ярко выраженный плавнеобразующий эффект сорские «хвосты» проявляют при температуре обжига выше 1050°C, ниже данной температуры сорские «хвосты» достаточно инертны и их спекание, как и других высококварцевых отходов, возможно лишь в присутствии достаточного количества жидкой фазы. Следует также учитывать, что образцы после обжига имеют аномальную усадку, связанную с полиморфными превращениями кварца и полевого шпата [1, 5].

Для изучения процессов формирования структур в процессе обжига использовали dilatometriю 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 сорских «хвостов» различного фракционного состава проведено на кварцевом dilatометре DIL 402 C фирмы Netzch, фиксирующем изменение усадки образцов во времени от температуры.

Исходным сырьем для проведения исследования выбраны сорские «хвосты», глина компановская и стеклобой. Химический состав исходных компонентов представлен в табл. 1.

**Таблица 1**

Химический состав исходных сырьевых материалов, масс. %

Материал	Содержание оксидов							
	SiO <sub>2св.</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	CaO + MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	п.п.п
Глина компановская	4,64	18,03	2,45	3,53	1,55	0,03	62,16	–
Стеклобой	–	2,34	10,26	0,18	29,28	0,19	71,45	–
Кварц-полево-шпатовый сорский песок	28,2	16,25	6,73	4,18	8,12	-	62,05	2,40

**Результаты исследований и их обсуждение**

На рис. 1 представлены dilatометрические кривые усадки керамических образцов во времени на основе сорских «хвостов» следующего вещественного состава, масс. %: 55 – сорские «хвосты»; 25 – стеклобой, 20 – глина компановская.

разцов во времени на основе сорских «хвостов» следующего вещественного состава, масс. %: 55 – сорские «хвосты»; 25 – стеклобой, 20 – глина компановская.

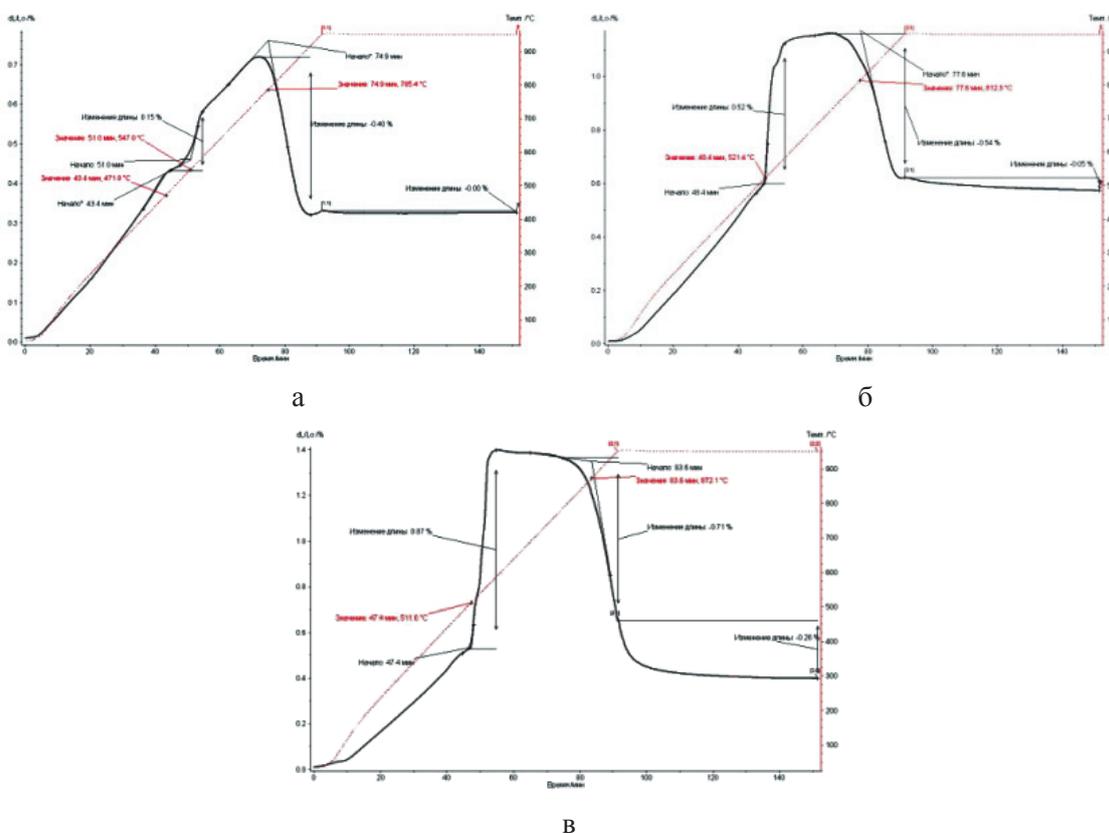


Рис. 1. Dilатометрические кривые спекания керамических образцов с сорским песком различного фракционного состава (мм): а – фр. -0,315 + 0,08; б – фр. -0,08 + 0,056; в – фр. -0,056

Первоначально в процессе нагрева наблюдается равномерное тепловое расширение образцов. При достижении температуры 573 °С происходит значительное скачкообразное увеличение (на 0,35–0,87%) размеров образцов, связанное с полиморфным превращением кварца из β- в α-модификацию.

Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре 750 °С. Для интерпретации результатов dilatометрических измерений построен график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания. За нулевую точку принято начало усадки при температуре 735 °С (рис. 2).

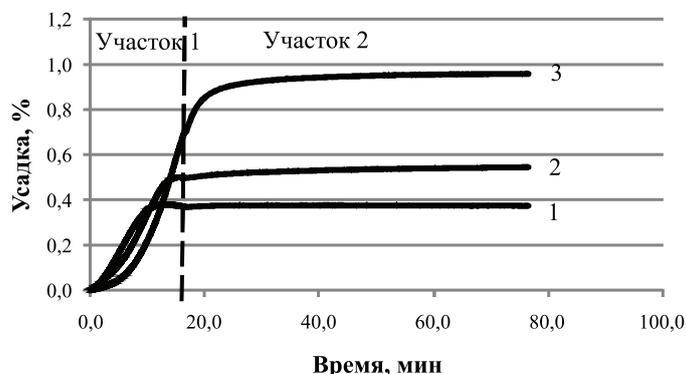


Рис. 2. Изменение относительной линейной усадки во времени шихт с сорскими «хвостами» различного фракционного состава (мм):  
1 – фр.  $-0,315 + 0,08$ ; 2 – фр.  $-0,08 + 0,056$ ; 3 – фр.  $-0,056$ .

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 сорских «хвостов»

Фракция, мм	Усадка образца, %		Общая усадка, %
	Участок 2	Участок 1	
$-0,315 + 0,08$	0,0	0,40	0,40
$-0,08 + 0,056$	0,05	0,54	0,59
$-0,056$	0,26	0,71	0,97

Интенсивная усадка наблюдается на неизотермическом участке обжига за счет процесса перегруппировки частиц твердой фазы, более значительной для образцов, содержащих фракцию сорских «хвостов» менее 0,056 мм. При изотермической выдерж-

ке (участок 2) усадка образцов, содержащих фракцию сорских «хвостов»  $-0,315 + 0,08$  и  $-0,08 + 0,056$  мм, практически не происходит (рис. 3). Для образцов, содержащих фракцию сорских «хвостов» менее 0,056 мм, значение усадки незначительно (0,26%) (рис. 3).

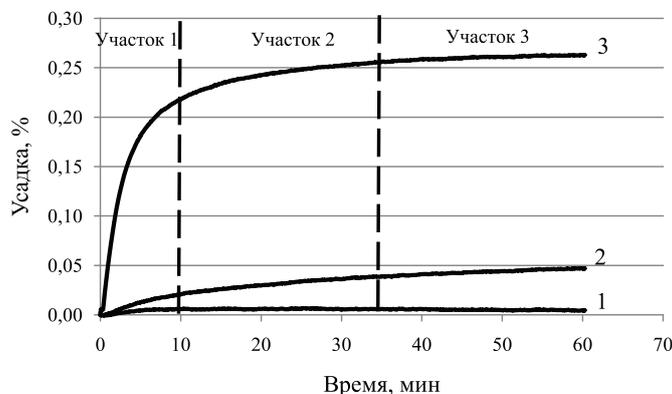


Рис. 3. Изменение относительной линейной усадки во времени образцов с сорскими «хвостами» различного гранулометрического состава (мм):  
1 – фр.  $-0,315 + 0,08$ ; 2 – фр.  $-0,08 + 0,056$ ; 3 – фр.  $-0,056$

Расчетные значения показателя степени  $n$  представлены в табл. 3

**Таблица 3**

Изменение показателя  $n$  в уравнении

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

от фракционного состава сорских «хвостов»

Фракция сорских «хвостов», мм	Показатель $n$		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
-0,315 + 0,08	0,54	0,064	-0,4
-0,08 + 0,056	0,78	0,27	0,1
-0,056	2,3	0,34	0,21

Из полученных данных следует, что спекание образцов, содержащих сорские «хвосты» фракции -0,315 + 0,08 и -0,08 + 0,056 мм, происходит до наступления изотермической выдержки либо протекает по безусадочному механизму, чему соответствуют малые численные значения показателя  $n$ . У образцов с фракцией сорских «хвостов» -0,315 + 0,08 мм на завершающей стадии изотермической выдержки (участок 3) значение показателя  $n$  имеет отрицательное значение, что соответствует увеличению размеров образца.

В массах с сорскими «хвостами» происходит значительное изменение фазового состава, зависящего в значительной мере от дисперсности отходов.

Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе сорских «хвостов» различного фракционного состава представлено в табл. 4.

**Таблица 4**

Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с сорскими «хвостами» различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция сорских «хвостов», мм		
	-0,315 + 0,08	-0,08 + 0,056	-0,056
Кварц	49,3	47,9	44,4
Диопсид	7,83	8,12	8,5
Акерманит	0,53	0,63	1,17
Альбит	25,5	20,5	16,8
Анортоклаз	9,90	12,9	18,1
Ларнит	2,16	2,33	2,40
Кристобалит	3,47	4,68	5,09
Гематит	1,83	2,43	3,6

Кристаллическая часть обожженных образцов на основе сорских «хвостов» представлена кварцем, содержание которого уменьшается с 49,3 до 44,4 масс. % при изменении используемой фракции отходов от -0,315 + 0,08 до -0,08 + 0,056 и далее до -0,056 мм, что свидетельствует о частичном растворении кварца в расплаве. Также происходит уменьшение фазы альбита с 25,5 до 16,2 масс. %, переходящего, по-видимому, в фазу анортоклаза, содержание которого увеличивается с 9,9 до 18,1 масс. %. При этом наблюдается также увеличение содержания кристобалита с 3,47 до 5,09 масс. %.

На рис. 4 представлена микроструктура образцов на основе сорских «хвостов» различного фракционного состава.

В целом микроструктура керамических образцов с сорскими «хвостами» представляет собой композиционный материал, состоящий из упрочняющего скелета и матрицы и в значительной степени совпадает с разработанной моделью формирования коагуляционных структур в композицион-

ном материале в зависимости от размера упрочняющего скелета и матрицы [2, 3, 4].

**Заключение**

Выявлена взаимосвязь формирования кристаллизационной структуры облицовочной керамики и механизма спекания с фракционным составом сорских «хвостов», входящих в состав шихты. Общая усадка керамических масс в процессе обжига увеличивается с 0,4 до 0,59 и далее до 0,97% при изменении используемой фракции сорских «хвостов» от -0,315 + 0,08 до -0,08 + 0,056 и далее до -0,056 в сочетании со стеклобоем и глиной фр. менее 0,056 мм. Рентгенофазовый анализ позволил выявить уменьшение содержания кварца с 49,9 до 44,4 масс. %, увеличение содержания анортоклаза с 9,9 до 18,1 масс. % и кристобалита с 3,47 до 5,09 масс. % при уменьшении размера фракции сорских «хвостов». Содержание основных кристаллических фаз и микроструктура подтверждает полученные закономерности изменения механизма спекания в зависимости от дисперсности сорских «хвостов».

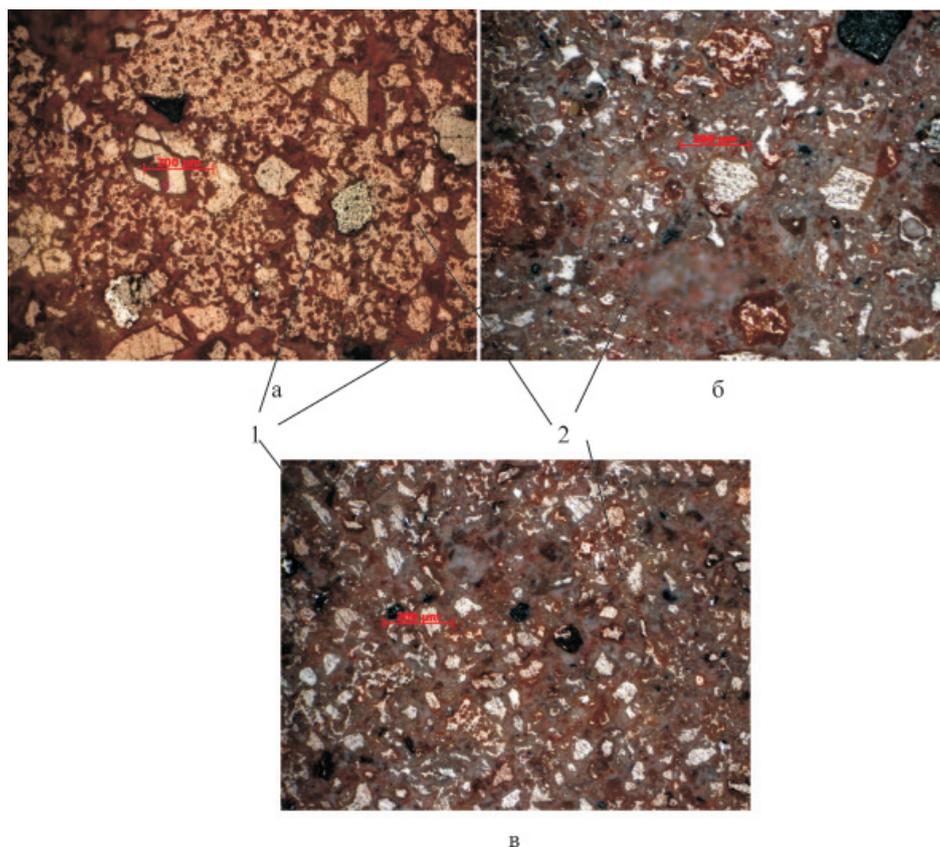


Рис. 4. Микроструктура образцов на основе сорских «хвостов» (мм):  
 а – фр.  $-0,315 + 0,08$  мм; б – фр.  $-0,08 + 0,056$  мм; в – фр.  $-0,056$  мм;  
 1 – зерна кварца; 2 – аморфная матрица

### Список литературы

1. Бурученко А.Е. Применение отходов флотации молибденовых руд в керамическом производстве // Изв. вузов. Сер. Строительство. – 1999. – № 4. – С. 50–54.
2. Повышение плотности упаковки керамических масс на основе кремнеземистых техногенных продуктов / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, М.Н. Васильева, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 6; URL: [www.science-education.ru/100-5148](http://www.science-education.ru/100-5148).
3. Эффективность использования кварцосодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (ч. 1). – С. 24–29. URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10000303](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000303).
4. 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.
5. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса: Патент России № 2420484. 2011. Бюл. № 16.
6. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
7. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Керамические плитки из зернистого техногенного сырья // Стекло и керамика. – 2000. – № 7. – С. 24–28.
8. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Применение полевошпатового сырья Хакасии для получения керамических плиток // Стекло и керамика. – 1999. – № 2. – С. 7–9.

### References

1. Buruchenko A.E. The use of molybdenum ore flotation tailings in ceramics // News of Higher Educational Institutions. Construction. 1999. no. 4. pp. 50–54.
2. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Vasileva M.N., Taskin V.Yu. Increase the packing density of ceramic materials based on sili-

ceous man-made materials // Modern problems of science and education, 2011. no 6. URL: [www.science-education.ru/100-5148](http://www.science-education.ru/100-5148).

3. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Kravtsova E.D., Spektor Yu. E. Efficiency of application of man-made quartz-bearing products for the manufacture of ceramic building materials // Fundamental research, 2013. no 4 (part 1) p. 24–29. URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10000303](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000303).

4. 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 p. 547–556.

5. Nikiforova E.M., Eromasov R.G. Ceramic material // Russian Patent № 2420484. 2011. Bull. no. 16.

6. Pavlov V.F. Physico-chemical basis of the firing construction ceramics. M.: Stroyizdat, 1977. 240 p.

7. Shil'tsina A.D., Selivanov V.M. Ceramic tiles made of granular technogenic raw materials // Glass and Ceramics, 2000. no. 7, p. 24–28.

8. Shil'tsina A.D., Vereshchagin V.I. The use of Khakassia feldspar for ceramic tiles // Glass and Ceramics, 1999. no. 2, p. 7–9.

### 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 19.07.2013.