

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ  
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС**  
Еромасов Р.Г., Тюпкин С.С., Клоберганц Ю.И., Ставцева С.В.,  
Научный руководитель – профессор Никифорова Э.М.  
*Сибирский Федеральный Университет*

Одним из основных потребителей керамической плитки по-прежнему остается жилищное строительство. Региональная структура спроса на различные виды керамической плитки определяет объемы и темпы роста по различным регионам, а также новые тенденции в градостроительстве и архитектурно-планировочных решениях. Существующая технология строительных материалов, применяемых для внутренней и наружной отделки зданий и сооружений, базируется в значительной мере на использовании качественного, но ограниченного по запасам привозного сырья.

В современных условиях расширяется применение разнородного и грубозернистого сырья таких видов, как золы, шлаки, шламы, отсеvy обогащения горных пород в массах для изготовления строительной керамики. Обычно эти виды сырья используются в смеси с глинами и глинодержащими породами, которые являются связкой между частицами и зернами непластичных компонентов, образуя оболочки вокруг них.

Качественные показатели облицовочных керамических материалов неразрывно связаны с их усадкой при обжиге, обуславливающей деформацию материалов в процессе спекания и равномерность готовой продукции. 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. С учетом принципов создания малоусадочных масс исследованию подвержены многокварцевые массы. В качестве перспективных материалов для создания малоусадочных масс выбраны техногенные продукты: кварц-полевошпатовый песок Сорского молибденового комбината и горелые земли машиностроительных предприятий.

Сорский кварц-полевошпатовый песок представляет собой рыхлую (сыпучую) смесь, состоящую из зерен кварца (30–40 %) и полевого шпата (60–70 %) плотной стекловидной структуры и проявляет заметный плавнеобразующий эффект при температурах выше 900 °С. При обжиге сорского песка усиливается кристаллизация анортита, упрочняющего керамический черепок. Содержание оксидов, масс. %: SiO<sub>2</sub>–62,05; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15,94; TiO<sub>2</sub>–0,58; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4,18; CaO–4,72; MgO–2,01; Na<sub>2</sub>O–4,27; K<sub>2</sub>O–3,85; п.п.п.–2,39. Объем образования сорского кварц-полевошпатового песка составляет 20–30 тыс. тонн в год. Продукт является отходом, образующимся в результате извлечения молибденового концентрата методом флотации. Запасы отходов составляют более 150 млн. тонн. Минералогический полевошпатовые минералы представлены ортоклазом, альбитом и анортитом. За счет формирования в процессе обжига муллитоподобной фазы и усиления кристаллизации анортита кварц-полевошпатовый сорский песок оценивается как перспективный компонент шихты для повышения эксплуатационных свойств керамики.

Горелая формовочная земля представлена двумя типами:

– белая с содержанием оксидов, масс. %: SiO<sub>2</sub>–92,15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,75; TiO<sub>2</sub>–0,30; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,84; FeO–0,43; CaO–1,3; MgO–0,53; Na<sub>2</sub>O–1,76; K<sub>2</sub>O–0,29; SO<sub>3</sub>–0,67; SiO<sub>2CB</sub>–82,0; п.п.п.–1,8. Объем образования отходов 8820 тонн в год.

– черная с содержанием оксидов, масс. %: SiO<sub>2</sub>–93,30; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,25; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2,1; FeO–0,72; CaO–1,49; MgO–0,30; Na<sub>2</sub>O–0,28; K<sub>2</sub>O–0,34; SO<sub>3</sub>–0,84; SiO<sub>2CB</sub>–82,55; п.п.п.–1,6. Объем образования отходов 980 тонн в год.

При проектировании составов кварцевых масс учитывалось возможное протекание модификационных превращений  $\beta$  – кварца в  $\alpha$ – кварц,  $\alpha$ –кварца в  $\beta$  – кристобалит,  $\beta$  – кристобалита в  $\alpha$  – кристобалит (и обратно ), как наиболее часто встречающихся и имеющих наибольшие объемные эффекты превращения. Происходящие при этих превращениях расширения или сжатия кремнеземной фазы могут вызвать растрескивания изделий при нагреве, особенно быстром. Для предотвращения растрескивания или разрушения изделий из– за объемных изменений при модификационных превращениях кремнезема целесообразно вводить в состав масс щелочесодержащие или комплексные добавки ( $R_2O$  и  $R_2O+RO$  ), обеспечивающие образование жидкой фазы не менее 35 %. Последнее позволяет растворять кремнезем в образующейся жидкой фазе и часто полностью устраняют превращения кремнезема в кристобалит.

В керамической промышленности в настоящее время в качестве плавней применяют полевые шпаты, пегматиты, перлит, нефелин–сиенит.

В представленных исследованиях в качестве плавня исследован стеклобой. Под влиянием плавня (стеклобой), за счет вовлечения легкоплавких минералов (альбита и ортоклаза в кварц–полевошпатовом сорском песке), усиливается образование расплава. Интенсивное образование расплава сопровождается улучшением спекания керамики и формированием новых фаз. В этом процессе активное участие, кроме того, принимают кварц и глинистое вещество шихты. Спекаемость глин – важнейший признак, определяющий пригодность их для производства керамических изделий. Степень спекаемости глин характеризуют температурным интервалом спекания. За интервал спекания принята разность между температурой начала интенсивного снижения водопоглощения и температурой, при которой этот показатель достигает 5 %. Для каолинито–гидроослюдистых глин наблюдается некоторая зависимость спекаемости от отношения  $Si_{2cv}/\sum_{пл}$ . При уменьшении этого соотношения водопоглощение сдвигается в область более низких значений.

В исследованиях в качестве глинистого компонента изучена полиминеральная глина преимущественно каолинито-гидроослюдистого типа Садового месторождения.

Каолинито–гидроослюдистые глины характеризуются сравнительно высоким содержанием  $R_2O$  и других окислов плавней. В процессе нагревания этих глин уже при относительно низких температурах образуется жидкая фаза за счет наиболее легкоплавких эвтектических смесей. При этом более сложные смеси дают более легкоплавкие эвтектики. Например, трехкомпонентная система  $Na_2O-CaO-SiO_2$  дает эвтектики уже при температуре 725 °С. Двойная система  $Na_2O-SiO_2$  образует эвтектику при температуре 723 °С.  $K_2O$  также образует ряд эвтектик начиная с 742 °С. Щелочной силикатный расплав обладает хорошей смачивающей способностью относительно кремнезема, аморфный кремнезем–хорошей растворимостью. Все это обуславливает интенсивное растворение в расплаве аморфного кремнезема, выделившегося в результате муллитизации. Следовательно, аморфный кремнезем, выделившийся после муллитизации при обжиге каолинито– гидроослюдистых глин, не может превращаться в кристобалит, так как он растворяется в щелочном расплаве. В присутствии такого расплава содержащийся в этих глинах кварц не превращается в кристобалит.

Таким образом, превращения кремнезема, содержащегося в глинах, можно направленно регулировать изменением состава расплава, образующегося при обжиге, путем ввода щелочесодержащих добавок.

В качестве параметров оптимизации выбраны соотношение  $Si_{2cv}/\sum_{пл}$ , варьируемое в диапазоне 0,83–1,09; давление формования, изменяемое от 37 до 49 МПа; температура обжига – в пределах 950–1050 °С.

Результаты оптимизации технологических параметров получения облицовочных материалов на кварцевой основе представлены на рисунке 1–2, построенных для удобства восприятия в программе «Статистика».

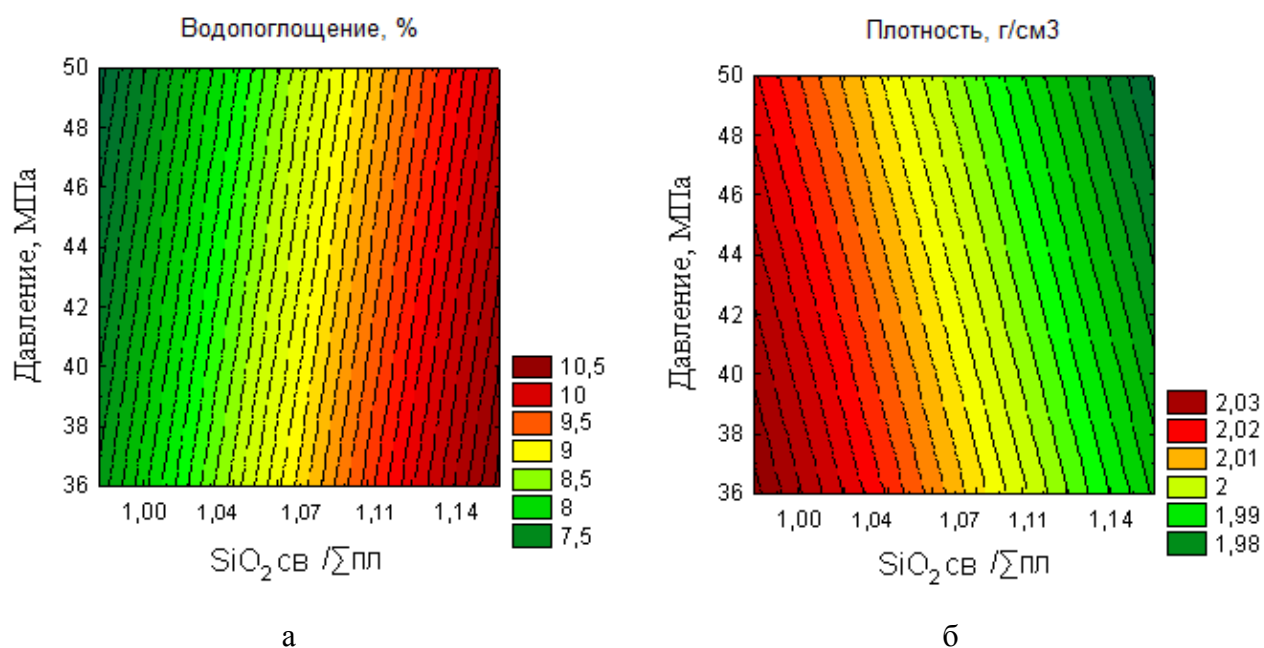


Рисунок 1–Проекции линии равной кажущейся плотности (а) и водопоглощения (б) образцов на основе сорских “хвостов” и глины садовой при температуре обжига 950 °С

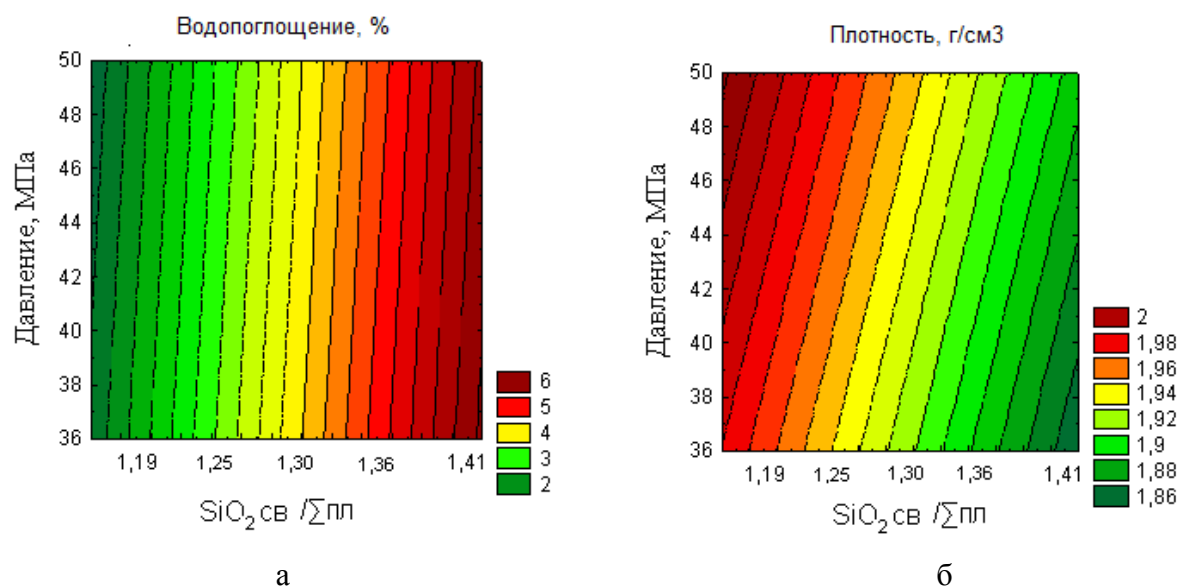


Рисунок 2–Проекции линии равной кажущейся плотности (а) и водопоглощения (б) образцов на основе горелой земли и глины садовой при температуре обжига 950 °С

Анализ представленных зависимостей позволяет сделать ряд важных технологических выводов. С уменьшением соотношения SiO<sub>2</sub>св/Σплавней плотность спеченных образцов увеличивается, а водопоглощение уменьшается. Улучшение свойств керамических материалов с уменьшением соотношения SiO<sub>2</sub>св/Σплавней связано с увеличением количества жидкой фазы и интенсификацией процесса спекания. С увеличением давления формования кажущаяся плотность материала увеличивается. Это объясняется тем, что при более высоком давлении достигается более плотная укладка зерен. Достигнутая плотная упаковка прессовки на стадии формования способствует получению менее пористых структур после обжига, о чем свидетельствует снижение водопоглощения. С увеличением температуры обжига происходит увеличение плотности

и снижение водопоглощения. Более высокая температура способствует образованию большего количества жидкой фазы, которая заполняет больший объем пор, что способствует большему уплотнению материала.

Исследование спекаемости высококварцевых масс проведено по отношению к тугоплавкой каолинито- гидрослюдистой глине Компановского месторождения. При оптимальных значениях выбранных факторов получены образцы на основе сорских “хвостов” с показателями водопоглощения 3,5 % при температуре обжига 1050 °С. При этом плотность данных образцов соответствует значению 2 г/см<sup>3</sup>. Достигнутые значения водопоглощения свидетельствует о переходе обожженных образцов в область спеченного состояния (водопоглощение менее 5 %), что соответствует местоположению точки D на рисунке 3.

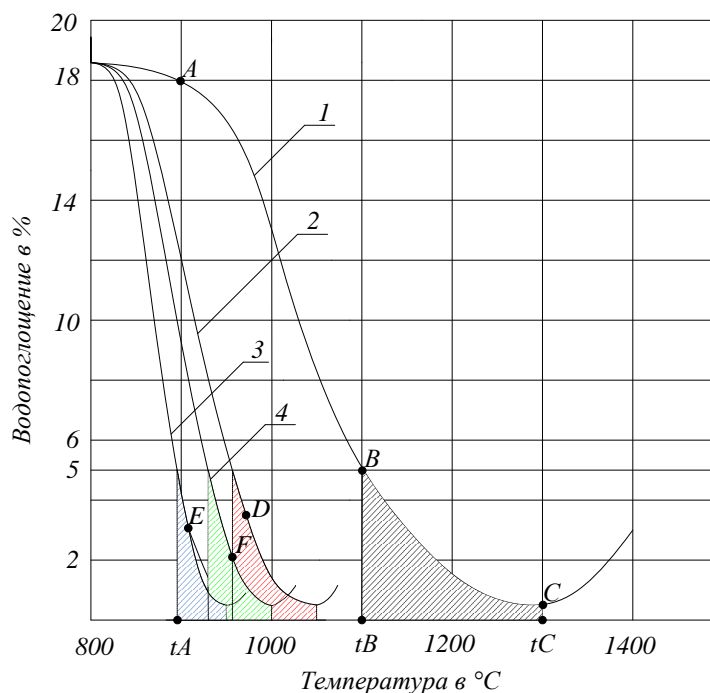


Рисунок 3 – Зависимость изменения водопоглощения керамического материала от температуры обжига

На рисунке 3 точка А соответствует температуре начала спекания глины ( $t_A$ ), поскольку при этой температуре начинается заметное уменьшение водопоглощения, т.е. интенсивное уплотнение обжигаемого материала. В точке В (при температуре  $t_B$ ) водопоглощение становится равным 5 % – величине, ниже которой лежит область спекшегося состояния, а в точке С (температура  $t_C$ ) отмечают признаки пережога (оплавление или вспучивание). Характерной особенностью процесса спекания керамических масс при температуре 1050 °С на основе сорских “хвостов” является перевод изделия в область спеченного состояния при более низких в сравнении с общепринятыми температурах обжига.

Таким образом, проведенные исследования выявили возможности регулирования процесса спекания высококварцевых облицовочных керамических масс.