

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА

**Еромасов Р.Г., Тюпкин С.С., Акпашева Н.В.,**  
научный руководитель канд. техн. наук **Никифорова Э.М.**  
*Сибирский федеральный университет*

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.

Перспективным сырьевым техногенным продуктом является нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината. Химический состав шлама представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав техногенных отходов, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F <sup>-1</sup>	п.п.п.
Нефелиновый шлам глиноземного комбината (г. Ачинск)	22,10	1,90	-	55,29	1,17	1,19	-	-	18,35

Микрофотографии монофракций нефелинового шлама представлены на рисунке 1.

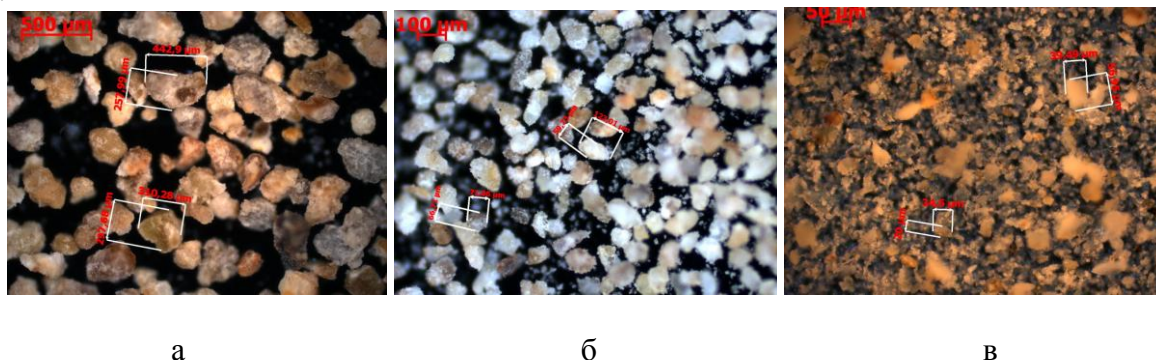


Рисунок 1– Микрофотографии монофракций нефелинового шлама:  
а – фр.  $-0,315+0,08$  мм; б – фр.  $-0,08+0,056$  мм; с – фр.  $-0,056$  мм

В проведенных ранее исследованиях нами установлено, что формирование дисперсной структуры и направленное изменение свойств облицовочной керамики из грубозернистых непластичных масс (на основе нефелинового шлама) определяется размерами фракций скелета композиционного материала и их определенным соотношением, взаимосвязанным с размерами зерен матричного материала, на стадии поэтапного процесса формирования коагуляционно-конденсационных и кристаллизационных структур.

Разработанные модельные системы облицовочных композиционных материалов, обеспечивают достижение принципа плотной упаковки керамических шихт. Максимальное заполнение дисперсной структуры твердой фазой достигается при соотношении в скелете размеров фракций из грубозернистых техногенных продуктов от 1,5 до 5,5. Установлена степень уплотнения скелета из нефелинового шлама, соответствующая ( $K_{ТВ} = 0.49$ ) и шихты на его основе ( $K_{ТВ} = 0.45$ ) при соотношении содержания упрочняющего скелета к матрице из глинистого компонента и кварцевого песка 3:7.

На рисунке 2 представлены модели упаковки керамической шихты на основе нефелинового шлама, глины компановской и кварцевого песка с различным фракционным составом нефелинового шлама.

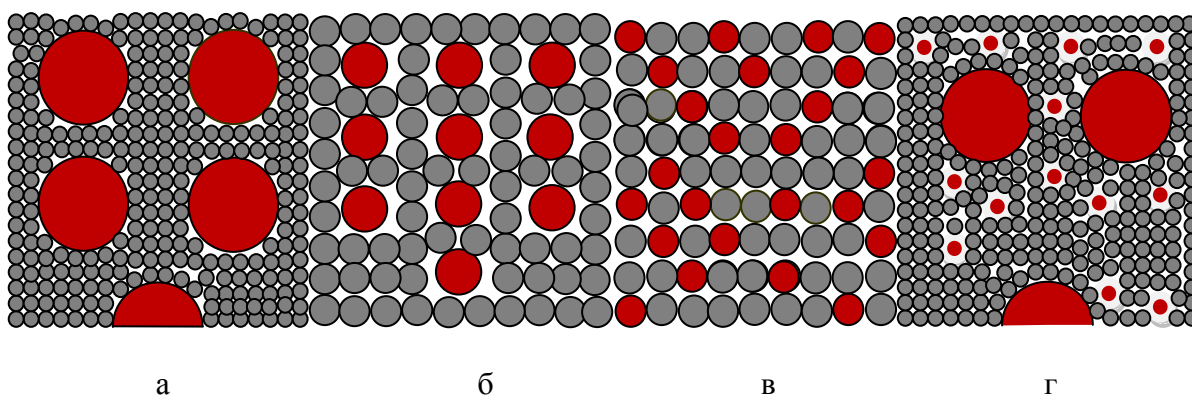
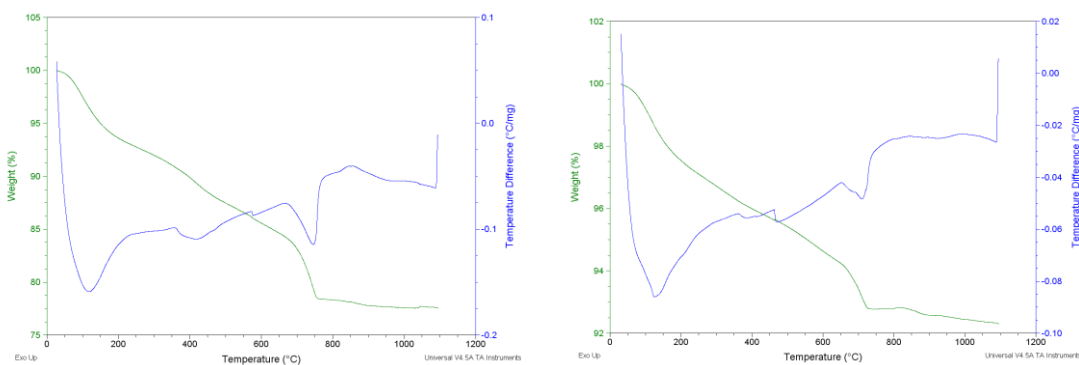


Рисунок 2 – Модель упаковки двухфракционной керамической шихты на основе нефелинового шлама (30 масс.%) с добавлением глины и кварцевого песка фракции менее 0,056 (70 масс.%): а– фракция  $-0,315 + 0,08$ , б– фракция  $-0,08 + 0,056$ , в– фракция менее 0,056; г– на основе нефелинового шлама фракции 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

Исследования физико-химических превращений в композиционном материале проведены на оптимальном составе керамической шихты, масс. %: глина компановская – 62; нефелиновый шлам – 30; песок – 8.

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. Дериватограммы и нефелинового шлама проб, взятых непосредственно после процесса выщелачивания нефелиноизвестковых спеков (свежий), а также в процессе длительного хранения (лежалый) представлены на рисунке 3, а и б.



а б

Рисунок 3 – Дериватограммы нефелинового шлама: а- свежий продукт; б-лежалый продукт.

Наличие существенного количества карбонатов в нефелиновом шламе связано с наличием в исходном составе шихты известняка и нефелина. В качестве основной кристаллической фазы нефелинового шлама выступает двухкальциевый силикат, образуемый в процессе спекообразования. Все остальные компоненты нефелиновой руды – натрий, калий, алюминий, железо, по мнению Шморгуненко Н.С. и Корнеева В.И, образуют растворимые в воде соединения  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{NaFeO}_2$ . Анализ дифрактограмм лежалого и свежего нефелинового шлама свидетельствует о существенном увеличении количества карбоната кальция. 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.

Проведенный анализ возможных фазовых превращений в керамической шихте на основе глинистого сырья различного минералогического состава, нефелинового шлама с подшихтовкой кварцевым песком позволяет прогнозировать содержание отдельных кристаллических фаз, синтезируемых, в основном, в системе  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ : муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , кристобалит  $\text{SiO}_2$ , волластонит  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , анортит  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , геленит  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ . Как следует из проведенных исследований физико-химических процессов формирования черепка высококальциевой керамической плитки формирование волластонита, анортита и геленита возможно уже на стадии твердофазных реакций.

Анализ расчетных значений  $\Delta G^\circ_\tau$  (рис. 4) позволяет отметить, что для всех рассмотренных реакций энергия Гиббса имеет отрицательные значения, что свидетельствует о возможности их протекания. Термодинамическая вероятность протекания реакций с изменением температур в области спекания керамических масс значительно возрастает для реакций образования анортита и геленита (рис.5). Выявленные закономерности подтверждают значительную взаимосвязь реакций образования анортита и геленита от температуры. Синтез волластонита характеризуется значительно меньшей энергетикой и в значительной степени определяется кинетическими факторами.

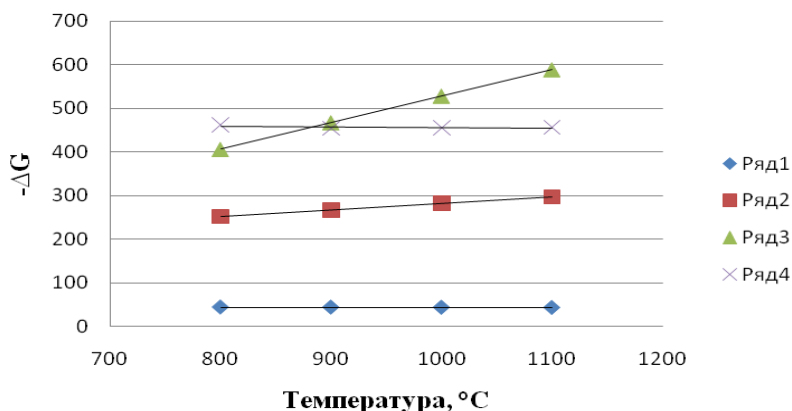


Рисунок 4 – Температурная зависимость энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) образования кристаллических фаз в процессе обжига: ряд 1 –волластонит; ряд 2–анортит; ряд 3–геленит; ряд 4–муллит

Микроструктура образцов облицовочной керамики на основе нефелинового шлама регулируемого фракционного состава, обожженных при температуре 1100 °С представлена на рис. 5.

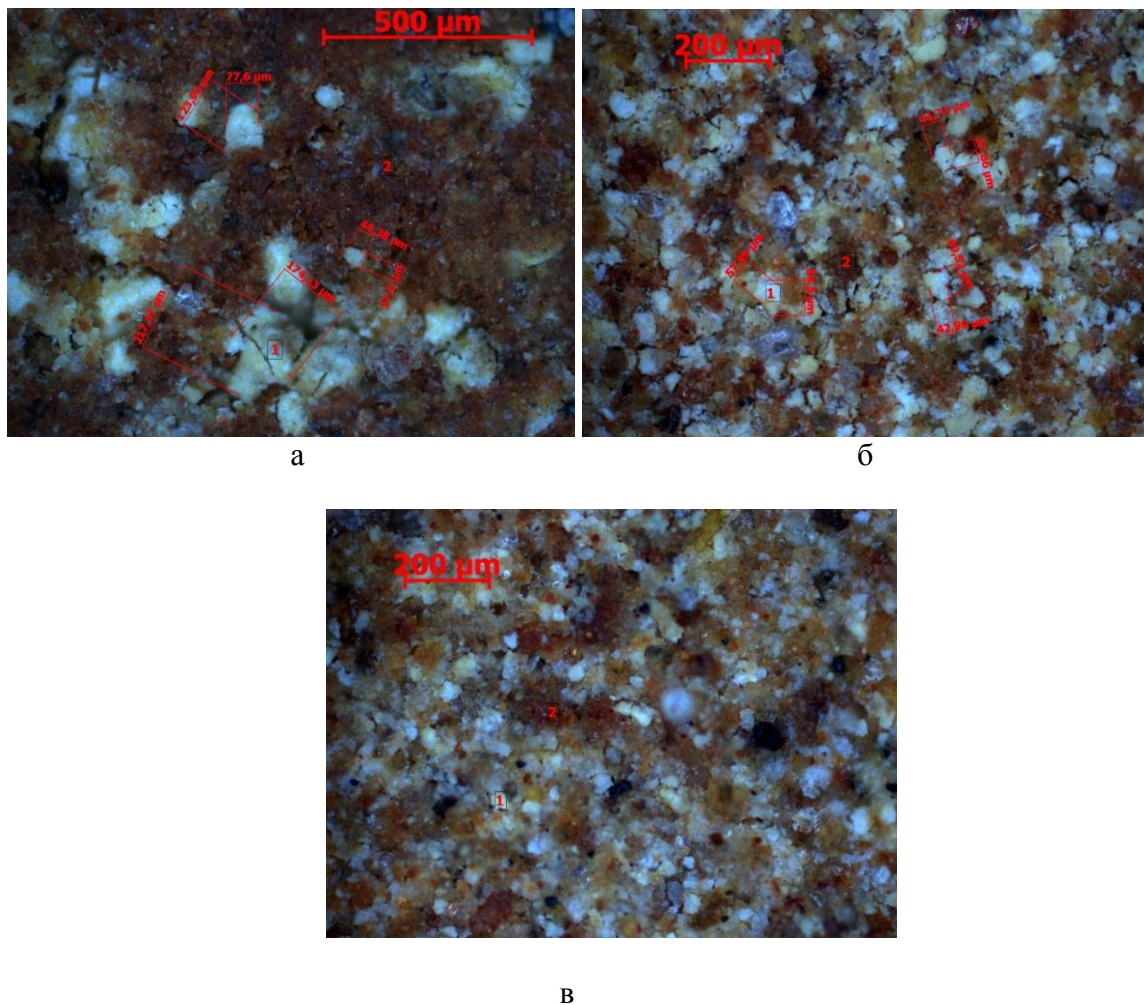


Рисунок 5 – Микроструктура облицовочной керамики на основе нефелинового шлама:  
*a* – фр.  $-0,315+0,08$  мм; *б* – фр.  $-0,08+0,056$  мм; *с* – фр.  $-0,056$  мм

Микроструктура приведенная на рисунке 5 в значительной степени совпадает с моделью упаковки структурных составляющих разработанного композиционного материала.