

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С МИНЕРАЛИЗАТОРАМИ

Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Симонова Н.С., Васильева М.Н., Таскин В.Ю.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Физико-химические и кристаллизационные процессы в керамических массах с минерализующими добавками определяют характер изменения вязкости образующейся жидкой фазы, а также соотношения кристаллической и жидкой фазы, что отражается на изменении вязкости системы в целом.

Применение минерализующих добавок является во многих случаях определяющим фактором улучшения и направленного регулирования свойств керамических материалов широкой номенклатуры.

Установлено, что минерализующее действие ряда минерализующих веществ приведет к ускорению термических превращений в глинистых системах. Эффективность воздействия минерализаторов находится в зависимости от их реологических характеристик в температурном интервале обжига керамических масс. Нашли экспериментальное подтверждение предположения об эффективности и целесообразности использования комплексных минерализующих добавок, сочетающих минерализаторы с низкой температурой плавления и ускорители спекания с низкой динамической вязкостью для регулирования процесса образования жидкой фазы с оптимальными реологическими характеристиками.

Ключевые слова: вязкость, минерализующий компонент, реологические свойства, спекание, скорость нагрева.

CHANGING VISCOSITY OF CERAMIC SYSTEM WITH MINERALIZER

Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Simonova N.S., Vasileva M.N., Taskin V.Yu.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk

Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Physico-chemical and crystallization processes in ceramic masses with mineralizing additives determine the nature of the change in viscosity of the liquid phase is formed, and the ratio of crystalline and liquid phase, which is reflected in the change in viscosity of the system as a whole

The use of mineralizing additives is often a determining factor in improving the regulatory and directional properties of ceramic materials of a wide range.

Found that the mineralizing action of mineralized substances will accelerate the thermal transformations in clay systems. The effectiveness of mineralizers is dependent on their rheological characteristics in the temperature range of firing ceramic materials. Have found experimental evidence for the effectiveness and feasibility of using complex mineralizing additives that combine mineralizers low melting point and sintering accelerators with low dynamic viscosity for the regulation of the formation of a liquid phase with optimal rheological characteristics.

Keywords: viscosity, mineralizing components, rheological properties, sintering, the heating rate.

Введение

Физико-химические и кристаллизационные процессы в керамических массах с минерализующими добавками определяют характер изменения вязкости образующейся жидкой фазы, а также соотношения кристаллической и жидкой фазы, что отражается на изменении вязкости системы в целом [1; 2].

Применение минерализующих добавок является во многих случаях определяющим фактором улучшения и направленного регулирования свойств керамических материалов широкой номенклатуры. Механизм действия минерализаторов во время реакций минералообразования в керамических дисперсных системах требует дальнейшего серьезного изучения [1–3; 5].

Выбор минерализующих добавок сводится к эмпирическому подбору состава ускорителя спекания. Данный подход не обеспечивает оптимизации принимаемых технических решений. Отсутствуют технологические критерии и объективная оценка эффективности действия минерализаторов, что сдерживает их применение, в том числе и отходов промышленности. Нет общепризнанного объяснения механизма действия минерализаторов в реакциях минералообразования керамических материалов, протекающих при образовании и присутствии жидкой фазы.

Положительное действие минерализаторов нельзя относить только к ускорению образования жидкой фазы, так как необходимо учитывать изменение и других факторов (вязкости, строения расплава и др.). Как отмечают многие исследователи [1–3], положительное действие минерализаторов определяется не только ускорением образования жидкой фазы в керамических дисперсных системах, но и реологическими свойствами жидкой фазы. Не дает объяснения механизма действия минерализаторов снижение вязкости жидкой фазы и вязкости системы в целом как определяющего фактора интенсификации процессов формирования керамических дисперсных структур.

Не находят подтверждение взгляды, в соответствии с которыми снижение температуры образования жидкой фазы за счет и в присутствии минерализатора является решающим фактором активизации протекающих реакций.

Наиболее приемлемыми являются взгляды, по нашему мнению, согласно которым активизация процессов в минерализованной жидкой фазе определяется термореологическими свойствами собственно минерализаторов [4]. Однако нельзя исключать, что только совокупность указанных проявлений определяет активизацию реакций фазообразования керамических дисперсных структур.

Материалы и методы исследований

Исследован низкосортный полиминеральный суглинок Сибирского региона, характеризующийся низким содержанием глинистых частиц. Суглинок характеризуется содержанием глинистых минералов монтмориллонита ($d/n=1,530; 0,450; 0,255$ нм), каолинита ($d/n=0,714; 0,357; 0,237$ нм) и гидрослюды ($d/n=0,998; 0,447; 0,256$ нм). В связи с низким содержанием глинистых частиц (до 20%) суглинок нуждается в улучшении и направленном регулировании его физико-химических и технологических свойств. Химический состав исследованного глинистого сырья приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходного глинистого сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Суглинок садовый	54,02	13,61	-	6,60	8,17	3,22	2,44	1,95	9,99

Исследование динамической вязкости осуществляли методом тела, вращающегося в расплаве на ротационном вискозиметре. Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Дифференциальный термический анализ проводили с использованием дериватографа фирмы Netche Q-1500 в атмосфере воздуха.

В качестве минерализующего компонента к полиминеральной низкосортной глине изучены добавки с широким диапазоном реологических свойств в интервале обжига керамических материалов в виде соединений NaF, Na₂CO₃, LiCl и KCl (динамическая вязкость $\eta = (0,6-6)$ Па·с) и стеклобоя ($\eta = (10-10^{14})$ Па·с), а также отходы промышленности, содержащие комплекс низковязких минерализующих компонентов.

Наиболее многотоннажные отходы алюминиевого производства – шламы газоочистки представлены тонкодисперсным материалом черного цвета с размером частиц от 0,071 до 1,0 мм. Микроскопическое исследование шлама показало, что материал состоит из метаморфизованных угольных частиц графита, криолита, хиолита, корунда, флюорита, нефелина, диаспора и др. На дифрактограмме графит фиксируется по линиям с величиной $d/n = 0,338; 0,202; 0,169$ нм, корунд – $d/n = 0,208; 0,255; 0,160$ нм, криолит – $d/n = 0,193; 0,275; 0,233$ нм. При нагреве шламов наблюдается эндотермический эффект при температуре 50–100 °С, относящийся к удалению гигроскопической воды; экзотермический эффект при 90–140 °С связан с адсорбцией угольной массой кислорода из атмосферы; слабый эффект в интервале температур 180–300 °С относится к процессу дегидратации гидроксида алюминия; эндотермический эффект в 340 °С связан с потерей воды кристаллогидратом криолита; интенсивный экзотермический эффект при 350–600 °С относится к процессу выгорания углеродистой массы; экзотермический эффект с максимумом в 975 °С относится к кристаллизации стеклофазы.

Химический состав смешанных отходов алюминиевого производства соответствует содержанию следующих компонентов, масс. %: SiO₂ – 0,68; Al₂O₃ – 12,53; Fe₂O₃ – 1,13; CaO – 0,73; MgO – 0,60; Na₂O – 15,89; F – 16,38; п.п.п. – 51,42. Шламы алюминиевого производства характеризуются низкой вязкостью их минерализующих составляющих NaF, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaHCO₃, Na₃AlF₆, AlF₃ друг с другом с $\eta_{900-1000\text{ °C}} = (4,9-1,9)$ Па·с.

Результаты исследований и их обсуждение

Изменение вязкости керамической системы с минерализующими добавками в зависимости от реологических свойств минерализаторов установлено в керамических дисперсных системах из масс на основе полиминеральной глины с добавками (минерализаторы NaF, Na₂CO₃, стеклобой, а также отходы производства в виде шлама), имеющими температуру плавления ниже оптимальной температуры обжига глины. Кривые изменения вязкости в зависимости от температуры и вида добавки представлены на рисунке 1.

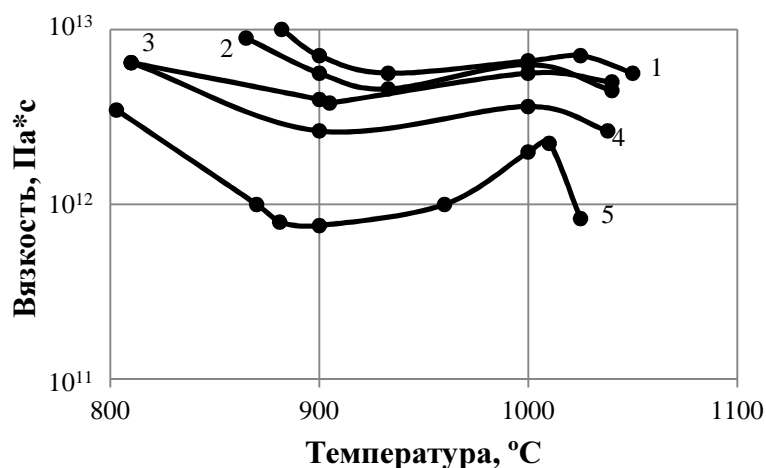


Рис. 1. Изменение вязкости садового суглинка с минерализующими добавками в зависимости от температуры: 1 – чистая глина; 2 – с добавкой стеклобоя; 3 – с Na₂CO₃; 4 – с NaF; 5 – с добавкой шлама.

Анализ процессов, обуславливающих аномалии на кривых вязкости, свидетельствует о том, что с вводом минерализующих добавок кристаллизационные процессы претерпевают изменения.

Так, появление жидкой фазы за счет эвтектических расплавов, характеризующееся для полиминеральной глины температурой в 875 °C, сдвигается в область более низких температур: при добавлении стеклобоя на 15 °C, Na₂CO₃ – на 70 °C, NaF – на 75 °C, шлама – на 80 °C. Начало появления жидкой фазы, обуславливающее монотонное снижение вязкости для масс с NaF и стеклобоем, совпадает по температуре с эндотермическим эффектом на дифференциальной кривой в 810 и 840 °C соответственно, отвечающим появлению расплава минерализатора. Перегиб на кривой вязкости, соответствующий превращению продуктов дегидратации в новые кристаллические фазы и характеризующийся для чистой глины в 925 °C сдвигается с вводом минерализаторов в область более низких температур, за исключением добавки стеклобоя, не изменяющего температуру начала кристаллизации новых фаз.

Добавка Na_2CO_3 сдвигает эту температуру на $15\text{ }^\circ\text{C}$, NaF – на $25\text{ }^\circ\text{C}$, шлам – на $30\text{ }^\circ\text{C}$. Перегиб на кривых, соответствующих чистой глине, и с добавками NaF и стеклобоя совпадает с экзотермическим эффектом на дифференциальной кривой в 925 и $900\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, отвечающим перекристаллизации новых фаз.

Наиболее интенсивно влияет на характер кристаллизационных процессов, протекающих при обжиге легкоплавкой садовой глины, добавка шлама. Очевидно, это связано с тем, что уже при $800\text{ }^\circ\text{C}$ комбинированный минерализатор из минерализующих составляющих шлама обладает низкой динамической вязкостью $\eta=4,9$ Па·с. Добавка шлама в установленном ряде активности минерализаторов и их влияние на физико-химические и кристаллизационные процессы: шлам $>$ NaF $>$ Na_2CO_3 $>$ стеклобой, опережает отдельные минерализующие составляющие шлама (NaF , Na_2CO_3), что подтверждает эффективность комбинированных минерализаторов.

Введение добавок NaF и стеклобоя приводит к увеличению интенсивности эндотермического эффекта с максимумом в $130\text{ }^\circ\text{C}$ для садовой глины и сдвигает процесс, обусловленный дегидратацией и удалением межслоевой воды из решетки монтмориллонита в область более низких температур: NaF – на $15\text{ }^\circ\text{C}$, стеклобоя – на $5\text{ }^\circ\text{C}$.

По отношению к гидрослюдисто-каолинито-монтмориллонитовой садовой глине установлено значительное снижение температуры диссоциации CaCO_3 в присутствии минерализаторов и сдвиг зоны декарбонизации в область более низких температур, о чем свидетельствует смещение максимума эндотермического эффекта, соответствующего данному процессу и характеризующегося максимальным пиком в $805\text{ }^\circ\text{C}$ для глины на $55\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ при добавлении NaF и на $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ при добавлении стеклобоя.

Температура плавления минерализаторов NaF и стеклобоя выше температуры диссоциации карбоната кальция CaCO_3 , что дает основание предположить, что реакции взаимодействия между минерализатором и карбонатом кальция идут в твердой фазе с образованием твердых растворов, способствующих деформации кристаллических решеток реагирующих компонентов и повышению их реакционной способности.

Образование твердых растворов объясняется увеличением амплитуды колебания ионов Na^+ вокруг своего геометрического центра при $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ и близости величины его ионного радиуса к радиусу Ca^{2+} , что создает условия для внедрения иона Na^+ в кристаллическую решетку CaCO_3 , CaO . На термограммах сразу же после эндотермического эффекта диссоциации CaCO_3 обнаружены эндотермические эффекты при температуре 810 , $840\text{ }^\circ\text{C}$ в массах с минерализаторами NaF и стеклобоем соответственно, что может быть связано с появлением жидкой фазы при температурах ниже температуры плавления минерализатора за счет образования легкоплавких эвтектик минерализатора и карбоната кальция. Это наблюдение

вполне согласуется с данными Н.А. Торопова [4], указывающего на образование жидкой фазы в системе $\text{NaF}-\text{CaCO}_3$ при 400–600 °С. Значительно больший по интенсивности пик эндотермического эффекта, связанный с появлением жидкой фазы у масс с содержанием NaF, характеризует более активный процесс ее образования в сравнении с массой глины и стеклобоя, что связано с меньшей вязкостью жидкой фазы, образованной минерализатором NaF в глине в период диссоциации кальцита и, как следствие, увеличением количества расплава за счет активизации процесса растворения в нем карбоната кальция.

Установленное значительное уменьшение интенсивности пика эндотермического эффекта, связанного с диссоциацией кальцита в массе глины и NaF, вызвано перекрытием его экзотермической реакцией образования силикатов кальция, являющимся следствием прямого ускорения воздействия гидрослюды и монтмориллонита глины и содержащихся в них минерализаторов на диссоциацию карбонатов.

Судя по приведенным выше данным, минерализующее действие ряда веществ приводит к ускорению термических превращений в глинистых системах, повышению их реакционной способности, причем эффективность воздействия минерализаторов на данные процессы находится в зависимости от их реологических характеристик в температурном интервале обжига керамических масс.

Нашли экспериментальное подтверждение предположения об эффективности и целесообразности использования комплексных минерализующих добавок, сочетающих минерализаторы с низкой температурой плавления и ускорители спекания с низкой динамической вязкостью в интервале температур обжига керамических материалов для регулирования процесса образования жидкой фазы с оптимальными реологическими характеристиками.

Результаты исследований реологических свойств комплексных добавок минерализаторов (рис. 2, 3), совпадающие с данными Бондаренко Н.В. [4], свидетельствуют о возможности снижения температуры плавления расплава путем сочетания минерализующих добавок с различными реологическими свойствами.

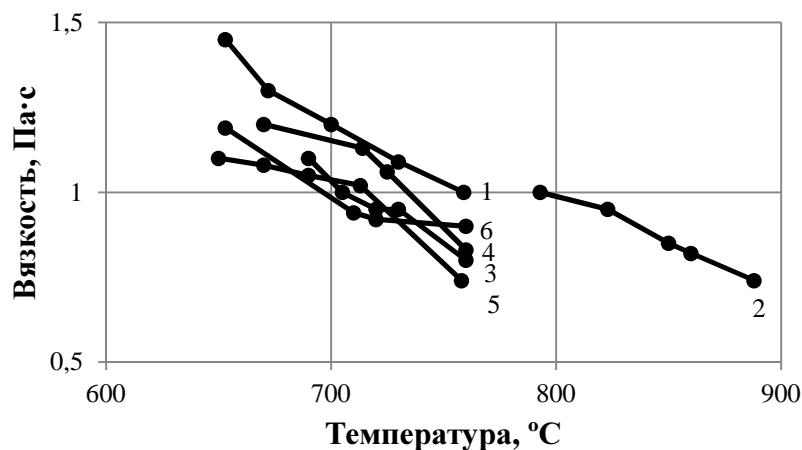


Рис. 2. Зависимость вязкости комплексной добавки от температуры и состава (масс. %): 1 – LiCl 100; 2 – KCl 100; 3 – LiCl 10, KCl 90; 4 – LiCl 30, KCl 70; 5 – LiCl 50, KCl 50; 6 – LiCl 70, KCl 30.

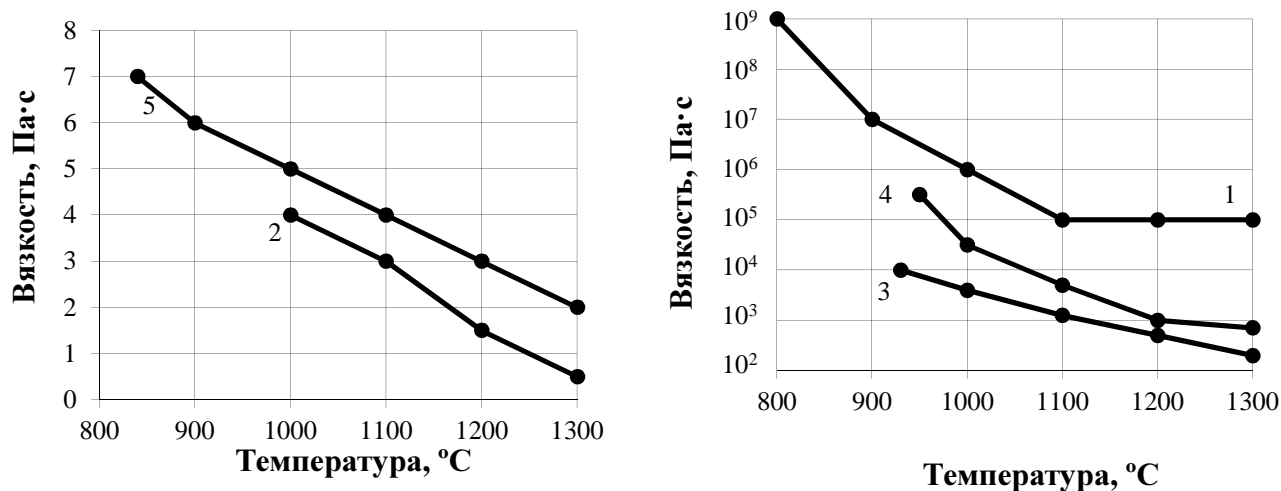


Рис. 3. Зависимость вязкости комплексной добавки стеклобой – NaF от температуры и состава (масс. %): 1 – стеклобой 100; 2 – NaF 100; 3 – стеклобой 50, NaF 50; 4 – стеклобой 75, NaF 25; 5 – стеклобой 25, NaF 75.

Как следует из рис. 2, наиболее эффективна с точки зрения оценки ее реологических свойств, в сравнении с чистыми добавками LiCl и KCl, комбинированная минерализующая добавка в сочетании LiCl и KCl 1:1, образующая расплав при температуре плавления LiCl, в то же время вязкость комплексной добавки приближается к вязкости KCl. Также весьма эффективна комбинированная минерализующая добавка, сочетающая низковязкую добавку NaF ($\eta_{1000^{\circ}\text{C}} = 2 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и высоковязкую добавку стеклобой ($\eta_{800^{\circ}\text{C}} = 10^9 \text{ Па}\cdot\text{с}$), образующая расплав при температуре на 130°C ниже температуры плавления NaF. В то же время вязкость

комбинированного минерализатора приближается к вязкости NaF($\eta_{870^{\circ}\text{C}}=4$ Па·с). В соответствии с установленными закономерностями очевидна возможность активации отдельных высоковязких добавок, характеризующихся началом размягчения в области достаточно низких температур 575–875 °С (эрклез, борат кальция, стеклобой, фритта, цеолит) уже в данном температурном интервале.

Заключение

Установлено изменение вязкости керамической дисперсной системы из масс на основе полиминеральной глины с минерализующими добавками в зависимости от термореологических свойств минерализаторов. Выявлен характер изменения кристаллизационных процессов, обуславливающих аномалии на кривых вязкости.

Экспериментально доказана возможность повышения эффективности высоковязких добавок и перевода их термореологических свойств в оптимальный диапазон путем комбинирования с низковязкими минерализаторами. Сочетание высоковязких добавок, имеющих низкую температуру размягчения с низковязкими минерализаторами, приводит к снижению вязкости и сохранению низкой температуры размягчения.

Список литературы

1. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. – Минск : Наука и техника. – 1975. – 163 с.
2. Будников П.П. Влияние минерализаторов на процесс муллитизации глин, каолинов и синтетических масс / П.П. Будников, Х.О. Говоркян // ЖПХ. – 1946. – Т. XIX. – № 10–11. – С. 1029–1035.
3. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М. : Изд-во лит. по стр-ву, 1971. – 487 с.
4. Никифорова Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности. – Красноярск : ГУЦМиЗ, 2004. – 108 с.
5. Chandhuri S.P. Influence of mineralizers on the constitution of hard porcelain. Part II. Microstructures // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1974, 53. – № 3. – P. 251–254.

Рецензенты:

Толкачев В.Я., д.т.н., профессор, главный технолог ЦПК ООО «Сибирский элемент», г. Красноярск.

Ступко Т.В., д.т.н., старший научный сотрудник, заведующая кафедрой «Химия» Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск.