

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ CaO – SiO₂

Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Гриценко Д.А., Осокин Е.Н., Таскин В.Ю.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск
Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru
ЗАО Кирпичный завод «Песчанка», Красноярск
Красноярск, Россия (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 52), e-mail: teh@saps.ru

Перспективным сырьем для получения керамических масс с малой усадкой, низкой температурой спекания являются различные отходы промышленности, которые по химическому составу соответствуют или ориентируются на химический состав волластонита, и рассматриваются как заменители последнего. С учетом теоретических предпосылок и исследований по синтезу волластонита наиболее перспективным для направленного синтеза данного минерала является нефелиновый шлам. В статье представлены результаты исследований синтеза волластонита в системе CaO – SiO₂ в структуре облицовочных керамических материалов. Представлена модель облицовочного керамического материала на базе нефелинового шлама и проведена оптимизация фракционного состава. В результате выявлен оптимальный зерновой состав нефелинового шлама с целью регулирования плотности упаковки керамических масс на стадии подготовки сырья, формования и обжига. Определены оптимальные технологические параметры получения облицовочных керамических материалов. Определена оптимальная область соотношения CaO – SiO₂, обеспечивающая достаточно высокий выход волластонита при соответствующей этому высокой прочности образцов на изгиб (18 – 22,5 МПа), при этом показатели водопоглощения соответствуют требованиям стандартов (менее 12 %).

Ключевые слова: нефелиновый шлам, волластонит, фракция, оптимизация, симплекс, спекание.

SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS IN FACING THE SYSTEM CaO – SiO₂

Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Gritsenko D.A., Osokin E.N., Taskin V.Yu.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk
Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru
ZAO Kirpichny zavod «Peschanka», Krasnoyarsk
Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, street Pogranichnikov, 79), e-mail: teh@saps.ru

A promising raw material for ceramic materials with low shrinkage, low sintering temperature are the various industrial wastes, chemical composition of which corresponds to or is focused on the chemical composition of wollastonite, and are considered as substitutes for the latter. Given the theoretical background and research on the synthesis of wollastonite, the most promising for the direct synthesis of this mineral is nepheline sludge. The paper presents results of research synthesis of wollastonite in the system CaO – SiO₂ cladding in the structure of ceramic materials. The model of facing ceramic material based on nepheline and optimization of the fractional composition. As a result, found the optimum grain size nepheline in order to control the packing density of ceramic materials in the preparation of raw materials, molding and sintering. The optimal technological parameters for obtaining tiles of ceramic materials. The optimum area ratio CaO – SiO₂, providing a sufficiently high yield of wollastonite in the corresponding samples of this high strength in bending (18–22.5 MPa), and the water absorption rates correspond to the standards (less than 12 %).

Keywords: nepheline cuttings, wollastonite, fraction, optimization, simplex, sintering.

Введение

В современных условиях в массах для изготовления строительной керамики расширяется применение разнородного и грубозернистого техногенного сырья. Для создания малоусадочных и высокопрочных структур предпочтительным является синтез волластонита ввиду образования в структуре конечного продукта каркаса из разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов [1]. В системе CaO – SiO₂ при различных соотношениях

CaO/SiO₂ существуют наиболее устойчивые соединения моносилката кальция CaO – SiO₂ (1:1) и двухкальциевого силиката 2CaO SiO₂ (3:2). Для направленного синтеза волластонита перспективным сырьевым материалом является нефелиновый шлам, термохимические свойства которого определяют возможность его высокотемпературного взаимодействия в системе CaO – SiO₂ [5].

Методика 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». Подготовку и измельчение исходных сырьевых материалов осуществляли на щековой дробилке ШД–6 и кольцевой мельнице ROCKLABS. Фракционирование сырьевых материалов проведено на ситовом анализаторе ВПТ-220. При изучении процессов силикатообразования в бинарной системе CaO – SiO₂ основывались на предположении, что основное влияние на выход волластонита и достижение высоких физико-технических свойств облицовочной керамики оказывают фракционный состав сырьевых материалов, молярное соотношение CaO – SiO₂, температура и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования. Объектом исследования является нефелиновый шлам Ачинского глиноземного производства, являющийся продуктом выщелачивания нефелиноизвестковых спеков, образовавшихся по реакции: $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 \rightarrow (Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2) + 4CO_2$ [6].

Минералогически нефелиновый шлам представлен β – C₂S(d/n = 0,278; 0,274; 0,260 нм), α – C₂S(d/n = 0,271; 0,276; 0,287 нм); C₄AH₁₅(d/n= 0,790; 0,286; 0,166 нм), C₃AH₆(d/n= 0,230; 0,228; 0,514 нм), CaCO₃(d/n= 0,304; 0,228; 0,209 нм), арагонитом (d/n= 0,340; 0,198; 0,270 нм). Химический состав нефелинового шлама, а также подшихтовочных материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов.

Материал	Содержание, масс. %							
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Нефелиновый шлам АГК	22,10	55,29	1,90	–	1,17	1,19	-	18,35
Глина компановская	66,65	0,50	16,20	2,88	1,50	1,0	0,56	10,71

Горелая формовочная земля	79,17	2,89	3,63	6,97	1,67	1,85	0,62	2,55
---------------------------------	-------	------	------	------	------	------	------	------

Результаты исследований и их обсуждение

Формирование структуры облицовочной керамики на основе непластичного сырья в значительной степени зависит от подбора зернового состава исходных сырьевых материалов для достижения максимально плотной упаковки структуры. В качестве матричного материала композиционного облицовочного материала выступает глинистый и кварцевый компоненты. Новообразования, кристаллизующиеся на основе нефелинового шлама и подшихтовочных материалов предположительно в виде волластонита, могут расцениваться как волокнистые включения, равномерно распределенные в матрице и выполняющие упрочняющую функцию. Для получения наиболее плотной упаковки компонентов керамической шихты с последующим получением наибольшей плотности сформованного и спеченного изделия, а также лучших физико-технических показателей осуществили оптимизацию фракционного состава керамической шихты методом симплекс – решетчатого планирования на составе, масс. %: глина компановская – 62; нефелиновый шлам – 30; песок – 8. На основании данных гранулометрического состава исходного нефелинового шлама, а также с учетом рассмотренных рекомендаций по максимальной упаковке исследованы следующие фракции нефелинового шлама: – 0,5 + 0,315 мм, – 0,08 + 0,056 мм, – 0,056 мм [2]. При этом размер глинистых частиц и горелой формовочной земли поддерживался на фиксированном уровне, соответствующем размеру частиц менее 0,056мм. Экспериментальные кривые взаимосвязи фракционного состава нефелинового шлама с коэффициентом упаковки шихты и физико-техническими свойствами обожженных образцов представлены на рисунке 1, а–б. Фракционный состав шихты характеризуется существенным содержанием мелкой фракции за счет превалирующего суммарного содержания глинистого и кварцевого компонентов. Анализ данных рисунка 1,а свидетельствует, что диапазон достигнутого коэффициента упаковки $K_{тв}$ каркаса из нефелинового шлама составляет от 0,40 до 0,48 при использовании крупной монофракции нефелинового шлама (-0,315+0,08мм – 100 масс. %), что связано, на наш взгляд, с большей массой каждой частицы нефелинового шлама при меньшем числе контактов между ними в единице объема. Несколько иная картина достижения максимально возможной плотности упаковки наблюдается для шихты, содержащей помимо нефелинового шлама мелкую фракцию глины и кварцсодержащего компонента при суммарном её количестве в шихте до 70 масс. % (рис. 1,б) [3,4]. Существенное увеличение содержания мелкой фракции в шихте приводит к некоторому снижению плотности

упаковки шихты, что объясняется образованием частицами малых размеров рыхлых беспорядочных сеток, препятствующих равномерному распределению частиц в объеме и их плотной упаковке. В связи с этим число арочных образований в порошках возрастает, а плотность упаковки уменьшается.

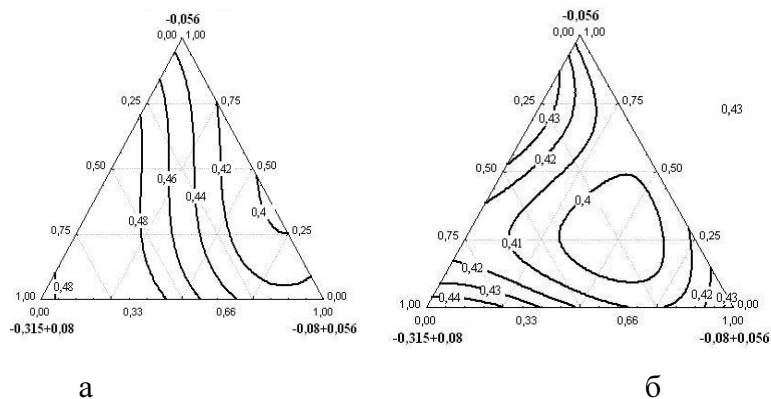


Рисунок 1. Проекция линий равного коэффициента упаковки ($K_{ТВ}$) скелета из нефелинового шлама (а) и шихты на его основе (б) на трехкомпонентный симплекс.

Повышение плотности упаковки вследствие использования регулируемого фракционного состава нефелинового шлама способствует существенному улучшению физико-технических свойств спеченных облицовочных материалов (рис. 2 а,б и рис. 3).

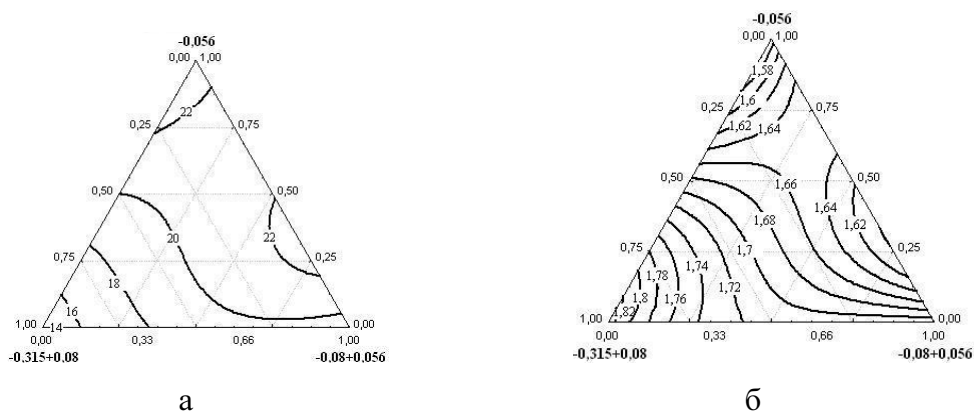


Рисунок 2. Проекция линий равного водопоглощения (а) и кажущейся плотности (б) спеченных образцов на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс.

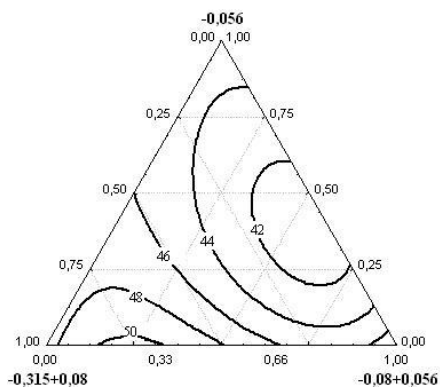


Рисунок 3. Проекция линий равной прочности спеченных образцов на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс.

Так, минимальное водопоглощение (14 %), максимальная кажущаяся плотность (1,8 г/см³) и максимальная прочность (50 МПа) достигаются при использовании монофракции нефелинового шлама (-0,315+0,08мм – 100 масс. %).

Оценку степени спеченности керамического черепка на основе нефелинового шлама и происходящих при этом процессов силикатообразования в зависимости от изменения соотношения CaO – SiO₂ проводили по таким показателям опытных составов как водопоглощение (%), предел прочности при изгибе (МПа), а также по анализу интенсивности процесса волластонитообразования на дифрактограммах. Результаты расчета химического состава некоторых шихт в зависимости от молярного соотношения CaO – SiO₂ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав шихт и свойства обожженных образцов.

№ состава	Расчетный химический состав шихты, масс. %								Молярное соотношение CaO – SiO ₂	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	п.п.п			
1	46,1	9,82	4,24	29,6	1,27	4,29	0,16	4,26	0,67	11,8	22,5
2	49,1	10,22	3,63	28,8	1,24	2,33	0,12	3,98	0,63	11,6	18,0
3	48,9	11,1	3,90	24,1	1,50	3,80	0,21	6,18	0,53	9,5	18,0

Анализ дифрактограмм кристаллизационных структур составов 1–3 свидетельствует об интенсивном образовании волластонита (d/n=0,297; 0,373; 0,352 нм) и подтверждает выбранную рабочую гипотезу исследований о возможности и условиях кристаллизации волластонита как новообразования на основе составов с нефелиновым шламом. При этом в выбранном температурном интервале образование волластонита может идти как в результате взаимодействия CaO и SiO₂, так и за счет превращения в волластонит ларнита CaSiO₄ при избытке кварца. Выявлена взаимосвязь молярного соотношения CaO – SiO₂ со свойствами обожженных образцов. Так, при температуре обжига 1070 °С при увеличении соотношения CaO – SiO₂ происходит рост водопоглощения керамического черепка и соответствующий этому рост прочности образцов при изгибе. Наиболее интенсивно этот процесс происходит в интервале соотношения CaO – SiO₂ от 0,5 до 0,9, что, очевидно, совпадает с ростом процесса кристаллизации волластонита и подтверждается дифрактограммами соответствующих этому соотношению составов масс. Рост водопоглощения связан с формированием каркаса из

разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов, определяющего повышенную пористость. Одновременно, данный каркас определяет высокие физико-механические свойства конечного продукта. При молярном соотношении $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ более 1 не выявлено существенного влияния на изменение пористости, что связано, очевидно, с формированием в структуре черепка кальциевых силикатов более высокой основности. Некоторое снижение водопоглощения при отклонении соотношения $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ от оптимального происходит, предположительно, за счет увеличения в продукте концентрации либо кремнезема SiO_2 , либо $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Интенсивность высшей плотности практически совпадает с пиком максимальной прочности и максимальной интенсивности волластонитообразования при соотношении $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - 0,9-1$. С учетом ограничения водопоглощения фасадных плиток и шлакосодержащих масс в 12% составы 1–3 выбраны перспективными для получения фасадной облицовочной плитки. Оценку оптимальных технологических параметров, обеспечивающих более высокий выход волластонита проводили в области исследованных составов 1–3 (соотношение $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - 0,57-0,63$) для фасадной керамической плитки по интенсивности рефлексов волластонита ($d/n = 0,297; 0,383; 0,352$ нм) в зависимости от изменения отдельных технологических параметров (давление прессования, тонины помола сырьевых материалов, температура обжига, время изотермической выдержки). Контролируемыми параметрами являлись также водопоглощение образцов и их удельная плотность (рисунок 5). С ростом температуры водопоглощение исследованных составов снижается, при этом растет удельная плотность образцов. Наименьшее водопоглощение и наибольшую удельную плотность имеет состав с минимальным соотношением $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Для изучения кинетики волластонитообразования образцы, приготовленные из состава 1, обжигали при температуре 1070°C в изотермических условиях с выдержкой 1–4 ч. Результаты эксперимента показывают, что синтез $\beta\text{-CaSiO}_3$, контролируемый по интенсивности рефлексов на дифрактограммах, протекает наиболее полно в течение первых 60–100 минут. Дальнейшая выдержка ведет к незначительному увеличению количества волластонита. Дисперсность исходных материалов также оказывает интенсивное воздействие на полноту протекания процесса синтеза волластонита. Для изучения ее влияния рассевом на ситах были приготовлены смеси с различным остатком на сите 0,063- от 0 до 12%. Образцы обжигали при температуре 1070°C с оптимальной изотермической выдержкой 100 минут. Повышение тонины помола, определяющей повышенную удельную поверхность и поверхностную энергию компонентов, приводит к увеличению выхода волластонита. Максимальная интенсивность образования волластонита отмечена для наиболее тонкой фракции (менее 0,063 мм). Исследование влияния давления формования образцов на ход силикатообразования в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ показало, что изменение

давления формования от 10 до 30 МПа не оказывает существенного влияния на интенсификацию процесса синтеза волластонита. На основании выявленных оптимальных технологических параметров (температура обжига 1070 °С, время изотермической выдержки – 100 минут, тонина помола – полное прохождение через сито 0,063, давление прессования – 30 МПа) выявлено оптимальное молярное соотношение CaO – SiO₂ в области составов 1–3, обеспечивающее максимальный выход волластонита, соответствующие 0,67 (состав 1) (рисунок 5,б). При данном соотношении обеспечивается максимальная интенсивность кристаллизации волластонита для пиков интенсивности $d/n = 0,297; 0,383; 0,352$. Приведенный экспериментальный материал позволяет определить оптимальную область соотношения CaO – SiO₂, обеспечивающую достаточно высокий выход волластонита при соответствующей этому высокой прочности образцов на изгиб (18–22,5 МПа). При этом показатели водопоглощения соответствуют требованиям стандартов (менее 12 %). Выявленная оптимальная область соотношения CaO – SiO₂ соответствует области молярных составов шихт, обеспечивающих необходимые свойства керамического черепка.

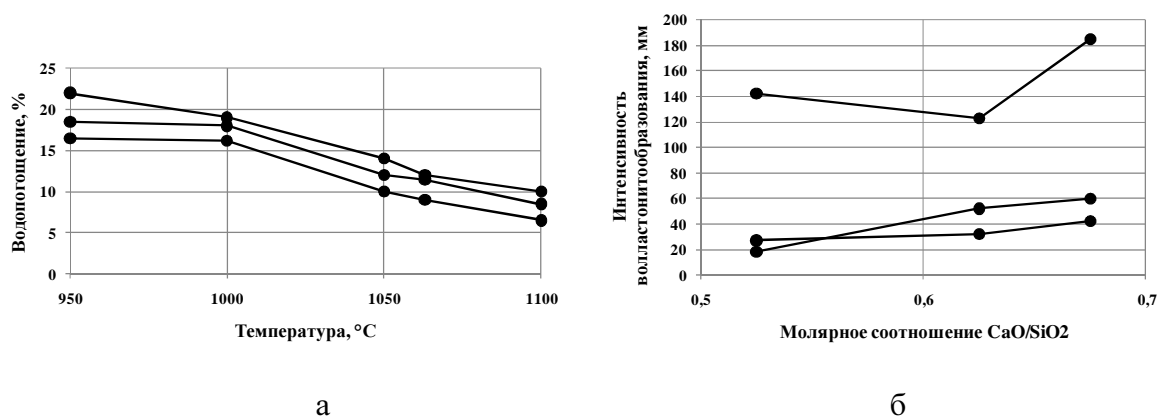


Рисунок 5. Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига (а) и интенсивности образования волластонита от соотношения CaO – SiO₂ (б).

Таблица 3. Свойства образцов оптимальных составов.

Номер состава	Оптимальная температура обжига, °С	Общая усадка, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, %	Морозостойкость, циклы
1	1070	2,5	11,8	22,5	Более 100
2	1070	3,2	11,6	18,0	Более 100
3	1070	3,0	9,5	18,0	Более 100

Образцы на основе нефелинового шлама (состава 1–3) характеризуются достаточно низкой усадкой, высокой прочностью и морозостойкостью.

Заключение

На базе разработанной модели композиционного облицовочного материала со скелетом из нефелинового шлама и предложенного метода осуществления в нем наиболее плотной упаковки выявлены закономерности взаимосвязи фракционного состава нефелинового шлама и эксплуатационных свойств спеченных образцов. Приведенный экспериментальный материал позволяет определить оптимальную область соотношения $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ обеспечивающую достаточно высокий выход волластонита при соответствующей этому высокой прочности образцов на изгиб (18–22,5 МПа), при этом показатели водопоглощения соответствуют требованиям стандартов (менее 12%).

Список литературы

1. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование волластонита в производстве керамических изделий // *Материаловедение*. – 2004. №10. С. 47–52.
2. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Перспективы получения керамических облицовочных материалов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ на техногенных продуктах // *Сборник научных трудов: Современные технологии освоения минеральных ресурсов. Материалы 7-ой Международной научно-технической конференции*. Красноярск СФУ, 2011. С. 127–130.
3. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки // *Патент России №2412129*. 2011. Бюллетень №5.
4. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И. Способ изготовления облицовочной керамики // *Патент России №2431625*. – 2011. Бюллетень №29.
5. Шиманский А.ф., Погодаев А.М., [Самойло А.С.](#), Верещагин В.И. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2009. №3. С. 40–44.
6. Шморгуnenко Н.С., Корнеев В.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства [Текст]: учеб. пособие / Н.С. Шморгуnenко, В.И. Корнеев. – М.: «Металлургия», 1982. – 128с.

Рецензенты:

Трифанов Иван Васильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и сертификация» ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева» Министерства образования и науки г. Красноярск.

Прошкин Александр Владимирович, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории углеродистых и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск.