

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКАНИЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ГОРЕЛОЙ ФОРМОВОЧНОЙ ЗЕМЛИ

Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Дубинин П.С., Васильева М.Н., Симонова Н.С.

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

ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», Красноярск, Россия (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 90), e-mail: [info@kgau.ru](mailto:info@kgau.ru)

---

В статье представлены результаты физико-химических исследований облицовочных керамических масс на основе горелой формовочной земли различного фракционного состава. Установлено, что формирование кристаллизационной структуры облицовочной керамики и реализующийся механизм спекания зависит от дисперсности горелой формовочной земли, входящей в состав шихты в качестве кварцевого скелета. Общая усадка керамических масс в процессе обжига увеличивается с 2,13 до 2,48 и далее до 4,02% при изменении используемой фракции горелой формовочной земли 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. Данные рентгенофазового анализа позволили выявить уменьшение содержания кварца с 90,1 до 81,4% и увеличение содержания анортклаза, с уменьшением размера фракции горелой формовочной земли. Содержание основных кристаллических фаз и микроструктура подтверждает полученные закономерности изменения физико-механических показателей обожженных образцов в зависимости от дисперсности горелой формовочной земли.

---

Ключевые слова: горелые формовочные земли, механизм спекания, усадка, фракция, dilatometрия.

## STUDY PECULIARITIES OF SINTERING CERAMIC TILES ON THE BASIS OF THE MASS OF BURNT FORMING EARTH

Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Dubinin P.S., Vasileva M.N., Simonova N.S.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: [kmp198@inbox.ru](mailto:kmp198@inbox.ru)

Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, Russia (660049, Krasnoyarsk, Mira Prospect, 90), e-mail: [info@kgau.ru](mailto:info@kgau.ru)

---

The results of physico-chemical studies of facing ceramic materials based on the forming of burnt land of different fractional composition. The formation of the ceramic crystal structure and mechanism of sintering is realized depends on the dispersion of burnt earth forming, part of the charge as a silica skeleton. Total shrinkage of ceramic materials in the process of firing increased from 2.13 to 2.48 and then to 4.02% as the used fraction of burnt earth forming from -0,315+0,08 to -0,08+0,056 to continue -0,056 to combined with cullet and clay fr. less than 0.056 mm. XRD data revealed a decrease in quartz content from 90.1 to 81.4% and increase in anorthoclase, with a decrease in the size of the fraction of burnt earth forming. Contents of the main crystalline phases and microstructure obtained confirms the patterns of change in physical and mechanical properties of fired samples, depending on the fineness of burnt forming earth.

---

Key words: burnt earth forming, mechanism of sintering, shrinkage, fraction, dilatometry.

### Введение

Спекание керамических масс с высоким содержанием свободного оксида кремния возможно лишь в присутствии значительного количества жидкой фазы, связывающей в процессе обжига каркас из инертных частиц. Для получения малоусадочных керамических масс важным является подбор рационального фракционного состава керамической шихты, обеспечивающего достижение наиболее плотной упаковки частиц на стадии формирования коагуляционно-конденсационных и кристаллизационных структур. В качестве связки используют глину в сочетании с тонкоизмельченным стеклобоем. Глинистый компонент,

обладающий достаточной пластичностью, дает возможность реализации полусухого формования, а стеклобой в сочетании с глиной образует значительное количество активного расплава, взаимодействующего с инертной составляющей и обеспечивающего спекание керамических грубодисперсных масс при относительно невысоких температурах обжига [4]. Достаточной формуемостью и высокой спекаемостью при температуре 950–1000 °С обладают связки, содержащие 50 масс.% глины и 50 масс.% стеклобоя [6; 7].

Для изучения процессов формирования стеклокристаллических структур высококварцевых масс в процессе обжига использовали дилатометрию в сочетании с рентгеноструктурным и термическим методами анализа с целью оценки общей усадки керамических масс, изучения кинетики и определения реализующегося механизма процесса спекания.

### 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. Исследование кинетики спекания керамических масс на основе горелой формовочной земли различного фракционного состава проведено на кварцевом дилатометре DIL 402 С фирмы Netzch, фиксирующем изменение усадки образцов во времени от температуры.

Исходным сырьем для проведения исследований выбрана горелая формовочная земля, глина компановская и стеклобой. Химический состав исходных компонентов керамических масс представлен в таблице 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	–
Горелая земля	79,17	4,86	4,56	11,14	2,47	0,16	–	2,55

### Результаты исследований и их обсуждение

Более полному и быстрому взаимодействию глины и стеклобоя, как материала матрицы композиционного керамического материала, приводящего к образованию значительного количества жидкой фазы, способствует их тонкое измельчение и равномерное смешивание. В целом получение облицовочных материалов с минимальными значениями усадки и в то же время с достаточно высокими физико-механическими характеристиками возможно при соблюдении баланса между содержанием высококварцевого отхода и

технологической связки. В ранних исследованиях показано, что минимальной усадкой и высокими физико-механическими показателями обладают керамические массы следующего вещественного состава, масс. %: 55 – горелая формовочная земля; 25 – стеклобой, 20 – компановская глина [1–3]. При этом исследовано влияние фракционного состава кварцсодержащего отхода в сочетании с тонкоизмельченной технологической связкой с позиции получения наиболее плотной упаковки шихты на стадии формирования коагуляционно-конденсационной структуры, обеспечивающей высокие эксплуатационные показатели после формирования кристаллизационной структуры.

На рисунке 1 представлены dilatометрические кривые усадки керамических образцов во времени на основе горелой формовочной земли приведенного выше вещественного состава.

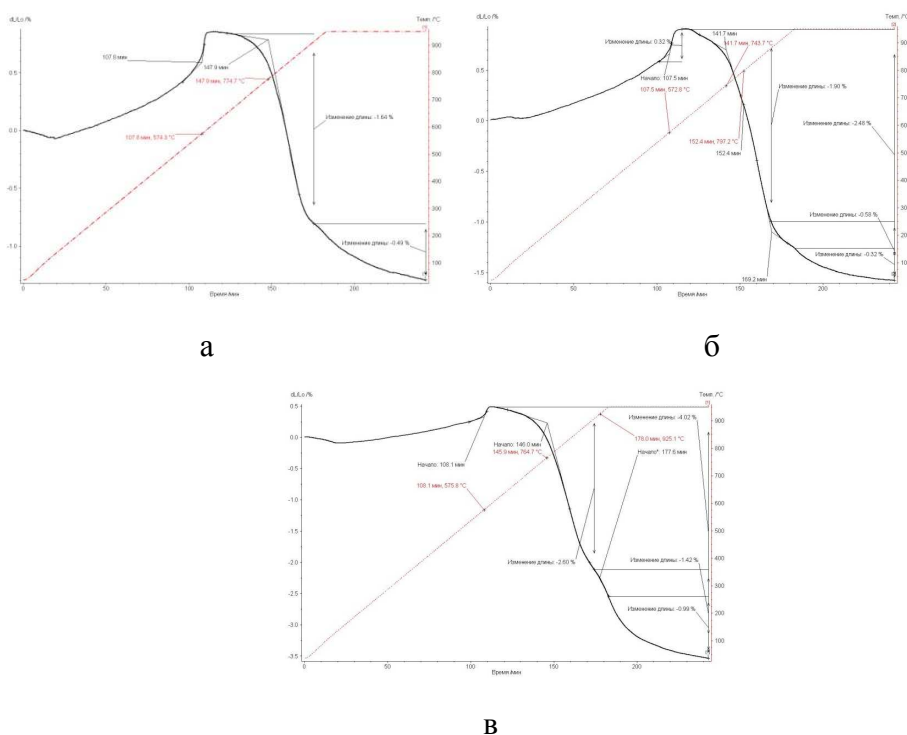


Рисунок 1. Дилатометрические кривые спекания керамических образцов с горелой землей различного фракционного состава: а – фр. -0,315+0,08; б - фр. -0,08+0,056; в - фр. -0,056

В процессе нагрева наблюдается равномерное тепловое расширение образцов. При достижении температуры 573 °С происходит скачкообразное увеличение размеров образцов (на 0,25–0,38%), связанное с полиморфным превращением кварца из β- в α-модификацию. Наибольший объем полиморфного превращения соответствует более крупной фракции горелой формовочной земли.

Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре 750 °С, что соответствует началу процесса размягчения стеклобоя и образования достаточного количества жидкой фазы. Для интерпретации результатов dilatометрических измерений построен график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания. За нулевую точку начала усадки принята температура 735 °С (рис. 2).

Кривые усадки разбиты на два участка. Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур 735–950 °С, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре 950 °С в течение одного часа.

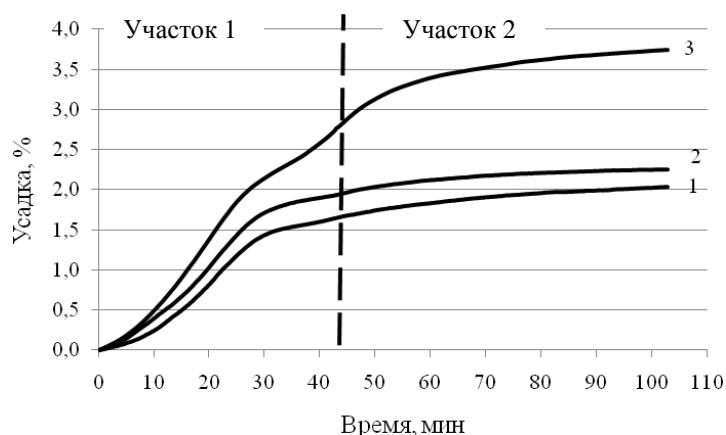


Рисунок 2. Изменение относительной линейной усадки во времени шихт с горелой землей различного фракционного состава: 1 – фр. -0,315+0,08; 2 – фр. -0,08+0,056; 3 – фр. -0,056

Результаты измерения относительной усадки образцов на участке 1 и 2, а также общей огневой усадки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Усадка керамических образцов в зависимости от фракционного состава горелой формовочной земли

Фракция, мм	Усадка образца, %		Общая усадка, %
	Участок 2	Участок 1	
-0,315+0,08	0,4	1,73	2,13
-0,08+0,056	0,58	1,90	2,48
-0,056	0,99	3,03	4,02

Как следует из рисунка 2, кривые усадки имеют различный характер, зависящий от фракционного состава горелой формовочной земли при одинаковом вещественном составе исследуемой керамической шихты. Наиболее интенсивная усадка происходит на неизотермическом участке (участок 1) спекания, что особенно характерно для образцов с мелкой фракцией горелой земли. При изменении используемой фракции горелой формовочной земли от -0,315+0,08 до -0,08+0,056 и далее до -0,056 мм усадка на данном

участке за равный промежуток времени увеличивается от 1,73 до 3,03% (рис.4). Характер усадки при изотермической выдержке также зависит от фракционного состава горелой формовочной земли (участок 2). При изменении используемой фракции горелой формовочной земли от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от 0,40 до 0,99%.

Общая огневая усадка образцов с изменением используемых фракций горелой формовочной земли увеличивается от 2,13 до 4,02%.

Изменение фракционного состава горелой формовочной земли, входящей в шихту в сочетании с глиной Компановского месторождения и стеклобоем фракции менее 0,056 мм, приводит к изменению характера усадки образцов во времени, а также к изменению механизма спекания керамической системы в целом.

Спекание образцов на основе горелой формовочной земли, состоящей на 96% из инертного кварца, при относительно невысокой температуре 950 °С и непродолжительной изотермической выдержке, идет без образования значительного количества новых кристаллических фаз. Возможно лишь частичное растворение зерен кварца в расплаве, которое в значительной степени зависит от его дисперсности, что в достаточной степени подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе горелой формовочной земли различного фракционного состава представлено в таблице 3.

Таблица 3. Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с горелой формовочной землей различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс.%	Фракция горелой формовочной земли, мм		
	$-0,315+0,08$	$-0,08+0,056$	$-0,056$
Кварц	90,1	85,4	81,4
Анортоклаз	4,36	7,76	10,1
Диопсид	4,37	4,29	3,95
Кристаллит	1,13	2,50	4,61

Кристаллическая часть обожженных образцов на основе горелой земли в основном представлена кварцем, содержание которого уменьшается с 90,1 до 81,4 масс.% при изменении используемой фракции горелой формовочной земли от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм, что свидетельствует о частичном растворении и взаимодействии зерен кварца с образованием анортоклаза, содержание которого увеличивается 4,36 до 10,1, а также о переходе части кварца в кристобалит, содержание которого увеличивается с 1,13 до 4,61 масс.%. В то же время, по приблизительной оценке результатов рентгенофазового анализа, происходит увеличение аморфной фазы в обожженных образцах с 22 до 30 масс.%.

Спекание образцов на основе горелой земли следует рассматривать с точки зрения жидкофазного механизма, включающего три последовательные стадии, реализация которых в значительной мере зависит не только от температуры и продолжительности обжига, но и от природы и дисперсности вещества твердой фазы [4].

Перегруппировка частиц твердой фазы (начальная стадия жидкофазного спекания), приводящая к значительному уплотнению (усадке) дисперсной системы, прямо пропорциональна значению поверхностного натяжения  $\sigma$ , и обратно пропорциональна размеру частиц твердой фазы. Следовательно, чем меньше размер частиц твердой фазы, тем больше усадка образцов во времени. Полученные результаты в достаточной степени согласуются с представлениями классической теории жидкофазного спекания. Следует также отметить, что чем более плотно упакована шихта на стадии прессования, тем меньше возможность перемещения частиц относительно друг друга и, следовательно, тем меньше усадка в процессе обжига.

Дальнейшее уплотнение системы в процессе спекания зависит от степени растворимости твердой фазы в расплаве. Увеличение дисперсности зерен кварца приводит к увеличению его растворимости в жидкой фазе, что отражается на последующей усадке образцов, которое протекает по механизму «растворения-осаждения» на этапе изотермической выдержки.

Определение возможного механизма спекания проведено по стандартной методике обработки данных усадки образцов при изотермической выдержке.

Кривые усадки образцов при изотермической выдержке носят затухающий характер, усиливающийся при увеличении размеров частиц горелой формовочной земли, на которых можно выделить три участка (рис. 3).

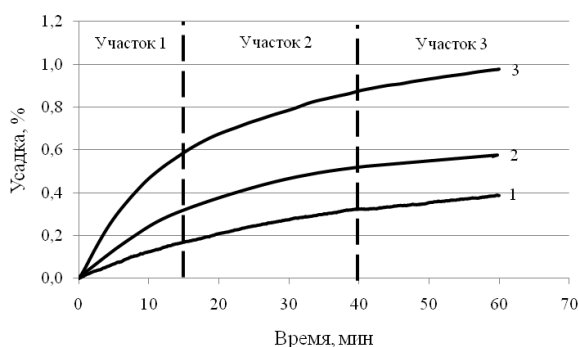


Рисунок 3. Изменение относительной линейной усадки во времени образцов с горелой формовочной землей различного гранулометрического состава: 1 – фр. -0,315+0,08; 2 – фр. -0,08+0,056; 3–фр. -0,056

Таблица 4. Изменение показателя  $n$  в уравнении  $\left(\frac{\Delta t}{t_0}\right) = Kt^n$  в зависимости от фракционного состава горелой формовочной земли

Фракция горелой формовочной земли, мм	Показатель $n$		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
-0,315+0,08	1,81	0,48	0,18
-0,08+0,056	1,97	0,74	0,26
-0,056	2,43	1,25	0,62

Из полученных результатов видно, что при уменьшении размера фракций горелой земли происходит снижение численного значения показателя  $n$  на всех участках изотермической выдержки. Анализ данных по изменению значения показателя  $n$  в зависимости от фракционного состава горелой земли показывает, что на участке 1 происходит завершение стадии перегруппировки частиц, идущей более интенсивно в массах с фракцией горелой земли менее 0,056 мм, чему соответствует высокое значение показателя  $n$  (2,43). В дальнейшем уплотнение образцов с фракцией горелой земли (-0,315+0,08 мм) значительно замедляется в силу малого растворения крупных частиц кварца в расплаве и образования ими малоподвижного каркаса, разделенного прослойками жидкой фазы, образующего после охлаждения систему с высокими прочностными характеристиками и низким водопоглощением, чему соответствуют малые численные значения показателя  $n$  на участке изотермической выдержки 1 и 2. Реализация твердофазного механизма спекания в зоне контакта частиц кварца маловероятна в силу их значительной инертности и, главное, относительно невысокой температуры спекания и продолжительности изотермической выдержки. Спекание керамических масс, содержащих более мелкие фракции горелой земли (-0,08+0,056 мм) и (-0,056 мм), в силу более развитой поверхности кварцевых зерен, сопровождается их частичным растворением, и дальнейшее уплотнение протекает по механизму «растворения-осаждения», чему соответствуют более высокие значения показателя  $n$  на 2 и 3 участке изотермической выдержки, что более характерно для образцов с фракцией горелой земли менее 0,056 мм.

На рисунке 4 представлена микроструктура образцов на основе горелой формовочной земли различного фракционного состава.

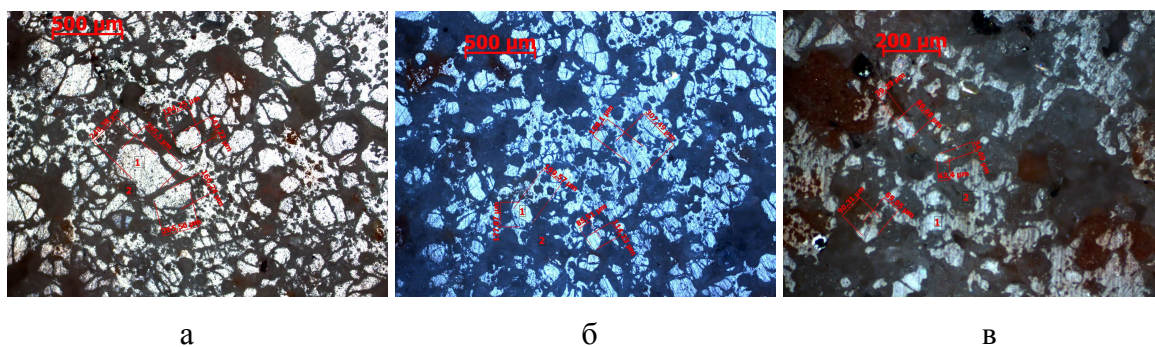


Рисунок 4. Микроструктура образцов на основе горелой формовочной земли: а – фр. -  $0,315+0,08$  мм; б – фр. -  $0,08+0,056$  мм; в – фр. -  $0,056$  мм. 1 – зерна кварца; 2 – аморфная матрица

В целом микроструктура керамических образцов с горелой землей соответствует структуре композиционного материала, состоящего из упрочняющего скелета и матрицы, и в значительной степени совпадает с разработанной и представленной моделью формирования коагуляционных структур в композиционном материале в зависимости от размера упрочняющего скелета на основе горелой формовочной земли и матрицы, состоящей из глины и стеклобоя [2; 4].

### Заключение

Результаты дилатометрического анализа позволили выявить взаимосвязь формирования кристаллизационной структуры облицовочной керамики с фракционным составом горелой формовочной земли, входящей в состав шихты. Общая усадка керамических масс в процессе обжига увеличивается с 2,13 до 2,48 и далее до 4,02% при изменении используемой фракции горелой формовочной земли 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 90,1 до 81,4% и увеличение содержания анортклаза, при уменьшении размера фракции горелой формовочной земли. Содержание основных кристаллических фаз и микроструктура подтверждает полученные закономерности изменения физико-механических показателей обожженных образцов в зависимости от дисперсности горелой формовочной земли.

### Список литературы

1. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Васильева М.Н., Таскин В.Ю. Повышение плотности упаковки керамических масс на основе кремнеземистых техногенных продуктов //



Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 6. - URL: [www.science-education.ru/100-5148](http://www.science-education.ru/100-5148).

2. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Кравцова Е.Д., Спектор Ю.Е. Эффективность использования кварцсодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов // 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)
3. 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.
4. Кингери У.Д. Введение в керамику. – М. : Стройиздат, 1967. – 499 с.
5. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса : патент России № 2420484. 2011. Бюл. № 16.
6. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Керамические плитки из зернистого техногенного сырья // Стекло и керамика. – 2000. – № 7. – С. 24–28.
7. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Применение полевошпатового сырья Хакасии для получения керамических плиток // Стекло и керамика. – 1999. – № 2. – С. 7–9.

**Рецензенты:**

Патрушев Валерий Васильевич, д.т.н., ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии и химической технологии» СО РАН, г. Красноярск.

Голоунин Александр Васильевич, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии и химической технологии» СО РАН, г. Красноярск.