УДК 620.22:621.763, 05.16.06

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ: ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЕ ГЛИНИСТОЕ СЫРЬЕ – ПРИМЕСИ – МИНЕРАЛИЗАТОР

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

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

Изучены непосредственные реакции взаимодействия глинистых систем с минерализующими добавками, с целью установления характера изменения свойств керамических материалов, с вводом добавок, активизирующих процессы спекания. Установлено, что активность минерализаторов по отношению к основным процессам фазообразования уменьшается с ростом динамической вязкости минерализаторов в интервале температур обжига керамических масс. Минерализующее действие ряда веществ приводит к существенным изменениям в системе кремнезема, в частности, к снижению кристобалитизации и к увеличению стеклофазы, за счет перехода свободного кварца в расплав, к усилению процесса муллитизации и формированию других кристаллических фаз, в частности, диопсида и анортита.

Ключевые слова: минерализатор, примесь, кварц, кристобалит, спекание, эвтектический расплав.

PHASE TRANSFORMATIONS IN SYSTEMS: MULTIMINERAL CLAY RAW MATERIALS - IMPURITIES – MINERALIZER

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

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

The article studied the direct reaction of the clay systems with mineralizing additives in order to establish the nature of changes in the properties of ceramic materials with the introduction of additives that activate sintering processes. It is established that the activity of mineralizing in relation to the basic processes of phase formation decreases with increasing dynamic viscosity of mineralizers in the temperature range firing ceramic materials. Mineralizing action of a number of substances leads to significant changes in the silica, in particular, to reduce kristobalitization and an increase in glass phase transition due to free silica in the melt, to strengthen the process mullitization and the formation of other crystalline phases, in particular, diopside and anorthite.

Keywords: mineralizer, impurity, quartz, cristobalite, sintering, eutectic melt.

Введение

Изучение взаимодействия глинистых систем с минерализующими добавками представляет интерес для установления характера изменения свойств керамических материалов с вводом добавок, активизирующих процессы спекания. Важнейшим фактором повышения качества керамических изделий является решение проблем направленного регулирования их свойств, находящихся в неразрывной связи с их составом и кристаллизационной структурой, определяющей физико-механические и эксплуатационные показатели изделий [1]. Проведение исследований взаимодействия полиминерального глинистого сырья с соединениями, способными активизировать реакции силикатообразования, раскрывает механизм воздействия минерализаторов на процессы формирования структур в системе полиминеральное глинистое сырье – минерализатор [3].

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследований выбраны низкосортные полиминеральные глины Сибирского региона, нуждающиеся в улучшении и направленном регулировании физико-химических и технологических свойств. Эталоном к полиминеральному сырью исследован каолин Просяновского месторождения, сложенный преимущественно глинистым минералом каолинитом. Химический состав исследованного глинистого сырья приведен в таблице 1.

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

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	п.п.п.
Суглинок садовый	54,02	13,61	–	6,60	8,17	3,22	2,44	1,95	9,99
Суглинок бадалыкский	57,38	13,84	0,20	6,40	5,33	2,82	3,22	2,20	8,34
Суглинок кубековский	55,90	13,75	0,15	6,30	6,00	3,11	1,14	3,00	10,65
Каолин просяновский	47,06	37,15	0,30	0,47	1,36	0,26	0,60	–	12,80

Минерализующим компонентом к полиминеральным глинам изучены добавки с широким диапазоном термореологических свойств: высоковязких с η= (10–10^{14}) Па·с (стеклобой) и низковязких добавок с η= (0,6–6) Па·с (NaF, $MgCl_2$, AlF_3, Na_3AlF_6, $BaCl_2$, Na_2SO_4, Na_2CO_3). Большим резервом низковязких минерализаторов силикатных систем являются неиспользуемые отходы алюминиевых заводов, получающиеся в результате производственных потерь криолита и продуктов его разложения из электролизных ванн при восстановлении металлического алюминия. Наиболее многотоннажными отходами являются смешанные отходы шламового поля. Химический состав смешанных отходов алюминиевого производства соответствует содержанию следующих компонентов, масс. %: SiO_2 – 0,68; Al_2O_3 – 12,53; Fe_2O_3 – 1,13; CaO – 0,73; MgO – 0,60; Na_2O – 15,89; F^- – 16,38; п.п.п. – 51,42. Шламы алюминиевого производства характеризуются низкой вязкостью их минерализующих составляющих: NaF, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $NaHCO_3$, Na_3AlF_6, AlF_3 друг с другом с $\eta_{900\text{-}1000\,^{\circ}C}$ =(4,9–1,9) Па·с [3,4].

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Микроструктура спеченных керамических образцов исследована на микроскопе Axio observer. A1m.

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ дифрактограмм, соответствующих массам на основе полиминеральной глины и с минерализаторами, показывает, что в обожженном материале при 1000 ºС кроме кварца и незначительного количества стеклофазы содержатся также образования диопсида, фиксирующегося по линиям с величиной d/n = 0,299; 0,252; 0,289 нм и анортита с d/n = 0,318; 0,251; 0,294 нм. С введением минерализаторов фазовый состав обожженных образцов изменяется, в основном, за счет превращений в системе кремнезема. Так, введение в массу глины KCl приводит к резкому снижению рефлексов кварца, фиксирующихся пиками с d/n = 0,426; 0,343 нм. К значительному снижению кварца приводит добавка к глине NaF, шлама, $MgCl_2$, AlF_3, Na_3AlF_6. Действие стеклобоя на кварцевые превращения в полиминеральной глине на дифрактограмме практически не фиксируется. Снижение рефлексов кварца на дифрактограмме в зависимости от реологических свойств исследованных минерализаторов, имеющих температуру плавления ниже температуры обжига керамических масс, связано, очевидно, с растворением кварца в расплаве минерализатора, причем этот процесс происходит тем активнее, чем ниже вязкость и поверхностное натяжение минерализаторов. В шлифах обожженных образцов на основе полиминеральной глины со шламом и NaF при температуре 900–1000 ºС наблюдаются кристаллы муллита, имеющего при 900 ºС еще игольчатую форму, а при 1000 ºС – пластинчатую. Количество образований анортита и диопсида в этих образцах увеличено, кварца – значительно меньше в сравнении с массами, содержащими стеклобой, что также связано с образованием низковязких расплавов NaF с компонентами шихты, а также минерализующих составляющих шлама друг с другом с $\eta_{900\text{-}1000\,^{\circ}C}$ =(4,9–1,9) Па·с.

Установлен интервал интенсивного выгорания углеродистой составляющей шлама газоочистки алюминиевого производства, составляющий 350–600 ºС, а также температура возникновения жидкой фазы на участке шлама, составляющая 550–600 ºС. Криолит, содержащийся в шламе в значительном количестве, как следует из системы NaF–AlF_3, изученной П. П. Федотьевым и В. П. Ильинским, образует с хиолитом 5 NaF·$3AlF_3$ эвтектику при температуре 685 ºС [1, 3]. Наблюдение эвтектического расплава в шламе при более низких температурах (на 85–135º) происходит, предположительно, за счет эвтектик криолита, а также продуктов его распада AlF_3 и NaF с щелочными соединениями Na_2CO_3,

Na_2SO_4, $NaHCO_3$, также содержащимися в шламе. В интервале температур 650–700 ºС происходит глубокое проникновение жидкой фазы в зону глинистой системы, а при 800 ºС наблюдается возникновение расплава глины со шламом вдоль всей границы раздела. Минералогический состав шлама определяет двойственную природу его воздействия на процесс спекания керамических масс – порообразование при выгорании углеродистой составляющей и образование «спаек» между продуктами дегидратации глины, кварца, иных акцессорных минералов, усиливающих в некоторых пределах прочность стенок пор и, следовательно, общую прочность изделий и обеспечивающих сопротивление значительным разрушающим усилиям, возникающим при расширении воды, замерзающей в порах материала.

Достаточное развитие «спаек» по всему материалу возможно за счет наличия в шламе высокоподвижных неорганических соединений и их эвтектических расплавов с низкой динамической вязкостью $\eta_{800\text{-}1000\ ^{\circ}C}$ = (4,9–1,9) Па·с. Уменьшение в материале свободного кварца и переход его в расплав с минерализаторами способствует повышению механической прочности, что объясняется, во-первых, снижением объемных расширений, и как следствие, разрыхления материала за счет превращений свободного кварца, и, во-вторых, образованием расплавов дополнительных упрочняющих «спаек» между компонентами керамической массы. Таким образом, по активности своего воздействия на характер кварцевых превращений, на процесс кристаллизации в массе большого количества диопсида и анортита, за счет способности менее вязких расплавов к более интенсивному кристаллообразованию через расплав, а также на улучшение физико-механических свойств образцов; исследованные минерализаторы могут быть расположены примерно в следующий ряд (в скобках – динамическая вязкость добавок при соответствующих температурах, в Па·с): при 1000 ºС – KCl (0,7) > $MgCl_2$ (1,35) > растворы регенерации (1,8) > AlF_3 > NaF (1,9) > шлам (1,9) > Na_3AlF_6 (2,83) > Na_2CO_3 (3,2) > Na_2SO_4 (3,53) > $BaCl_2$ (3,7) > стеклобой (10^6); при 950 ºС – KCl (0,8) > $MgCl_2$ (1,37) > AlF_3 > NaF > шлам (3,2) > Na_3AlF_6 > Na_2CO_3 (3,87) > Na_2SO_4 (4,0) > $BaCl_2$ > стеклобой (10^7).

Установлено, что сильное воздействие низковязких минерализаторов (NaF, шламов, др.) на процессы формирования керамических дисперсных структур особенно проявляется при термической обработке по разработанному режиму охлаждения с двухстадийной выдержкой при температурах 550–700 ºС (1–2 часа) и 850–980 ºС (1–2 часа) (рисунок 1, таблица 2), что, по-видимому, связано со способностью низковязких минерализаторов, в особенности, фторидов вызывать в стекле изменения, позволяющие при повторном нагревании выделить зародыши низковязких минерализаторов, облегчающие кристаллизацию маточной фазы [2]. Разработанный режим обеспечивает образование

максимального числа центров кристаллизации вокруг минерализатора, оптимальное соотношение между стекло- и кристаллической фазой и приводит к повышению прочности обожженных образцов на 28–174 МПа и морозостойкости до 180 циклов и более.

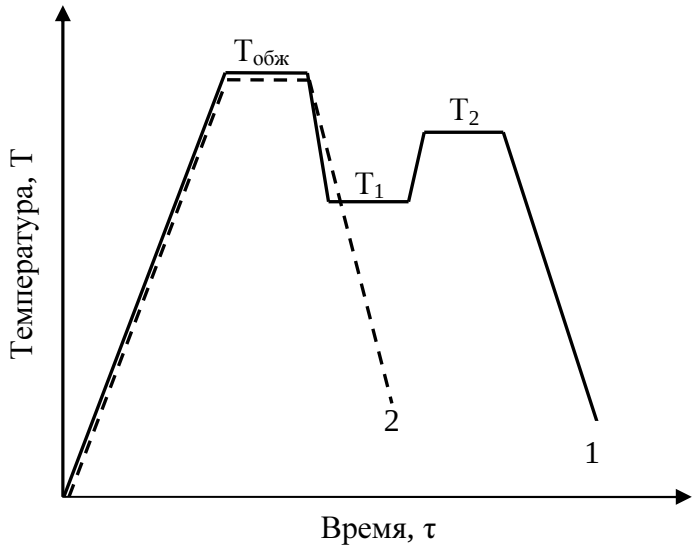

Рисунок 1. Совмещенная схема разработанного (1) и известного (2) режима термообработки керамических масс

Таблица 2. Режим термообработки и свойства керамических масс с низковязкими минерализующими добавками

Параметры термообработки	Легкоплавкая гидрослюдисто-монтмориллонитовая глина				Огнеупорная каолинитовая глина			
Вид, количество минерализатора (масс. %)	Шлам 6,3				NaF 2,1			
Номер режима термообработки (рис. 1)	1	1	1	2	1	1	1	2
Максимальная температура обжига, ºС	1000				1300			
Эффективный режим охлаждения: – температура максимума образования центров кристаллизации, T_1, ºС; – время выдержки при T_1, час; – температура максимального выделения кристаллической фазы, T_2;	550 5 501	600 0 1	650 5 1	– – –	650 5 2	700 0 2	750 0 2	– – –

ºС; – время выдержки при T_2, час	8 0 0 1	8 5 0 1	9 0 0 1	–	9 3 0 2	9 8 0 2	1 3 0 0 2	–
Прочность при сжатии, МПа	5 7, 4	6 2, 4	5 9, 7	2 9	1 5 8, 8	2 6 0	2 0 0	8 6 , 6
Морозостойкость, циклы	более 180			3 5	более 100			5 0

В качестве минерализующего компонента к системам каолинит – примеси (кварц и карбонаты) и гидрослюдистая глина – примеси (кварц – 15–28 % и карбонаты 20–35 %) исследованы добавка с низкой степенью вязкости в температурном интервале обжига изделий и шлам алюминиевого производства, содержащий в своем составе также ряд низковязких минерализующих добавок. Анализ дифрактограмм, соответствующих массам на основе каолина с примесями SiO_2 и минерализующими добавками, свидетельствуют, что в обожженной керамической массе каолина с SiO_2 при 1300 ºС кроме незначительного количества стеклофазы обнаруживаются значительные количества кварца, кристобалита и муллита. Введенный в виде примеси кварц в количестве 10 % практически остается без изменений или частично превращается в кристобалит, в связи с тем, что небольшое количество стеклофазы не способно растворять в себе повышенное количество кварца. По этой же причине не может растворяться в расплаве избыточный кремнезем, образовавшийся после муллитизации каолина, и превращается в кристобалит. С введением минерализующих добавок полиморфные превращения кварца претерпевают существенные изменения, связанные с образованием в данной системе жидкой фазы. Минерализатор NaF и минерализующие составляющие шлама плавятся при обжиге керамических масс, что дает основание предполагать о возможности взаимодействия расплава минерализатора и кварца. Введение 6,3 % шлама в каолиновую массу с 10 % SiO_2 и, особенно, 0,7 % NaF переводят значительное количество кварца в расплав, о чем свидетельствует резкое снижение рефлексов кварца с d/n = 0,426; 0,334 нм. Это, в свою очередь, приводит к возможности растворения в расплаве избыточного аморфного кремнезема и тем самым препятствует образованию кристобалита, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов кристобалита с d/n

= 0,407 нм в массе с 0,7 % NaF и слабые рефлексы в массе с 6,3 % шлама. Образуемые минерализаторами расплавы обладают низкой динамической вязкостью при обжиге керамических масс, в связи с чем, обладают способностью проникать и обволакивать расплавом значительное количество компонентов шихты, в том числе и зерен кварца, способствуя ускорению процесса его превращения [5, 6].

В каолиновой массе с примесью 10 % $CaCO_3$, обожженной при 1300 ºС, кроме муллита и кварца, обнаружены образования анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, фиксирующегося линиями с d/n = 0,320; 0,250; 0,183 нм. Глинистые минералы и аморфные продукты их термического изменения – кремнезем и глинозем, обладающие большой реакционной способностью, активно воздействуют на распад кристаллической решетки $CaCO_3$; в то же время весьма активная в момент выделения свободная CaO ускоряет процессы, протекающие в глинистых минералах при их нагревании, а также образует в системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ новообразования в виде анортита из распространенной группы полевых шпатов – плагиоклазов. О полном связывании свободного оксида кальция с аморфным кремнеземом свидетельствует отсутствие на дифрактограмме рефлексов свободной CaO и кристобалита, образующегося, в основном, из аморфного кремнезема.

Однако с введением низковязких минерализующих добавок происходит ускорение реакций взаимодействия между карбонатом кальция и свободной окисью кальция с продуктами распада глинистых минералов, о чем свидетельствует дифрактограмма масс с 10 % $CaCO_3$, с 0,7 % NaF с 6,3 % шлама. Этот механизм можно представить как появление активных центров искажения кристаллической решетки на базе минерализаторов и образование промежуточных соединений с $CaCO_3$, в результате чего ослабевает связь между частицами и увеличивается запас свободной энергии, и далее вовлечение CaO в эвтектические расплавы.

Значительное снижение содержания кварца в массах с NaF и шламом указывает на его переход в расплав с вовлечением в него свободного оксида кальция, через который кристаллизуется, вероятно, дополнительное количество анортита, о чем свидетельствует более интенсивные его рефлексы. Исследование влияния шлама на процессы структурообразования в гидрослюдистой глине, характеризующейся содержанием в ней значительного количества карбонатов – доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и кальцита $CaCO_3$ (25 %), показало значительное изменение фазового состава масс с содержанием 3, 5, 7 % шлама при температуре обжига 900–1000 ºС.

На дифрактограммах гидрослюдистой глины без примесей при 950–1000 ºС, помимо кварца, обнаруживаются образования диопсида, характеризующегося линиями с d/n = 0,299; 0,252; 0,289 нм, акерманита – с d/n = 0,287; 0,170; 0,309 нм, периклаза – с d/n = 0,210; 0,143

нм, микроклина – с d/n = 0,322; 0,180; 0,216 нм. При введении в массу шлама (до 7 %) происходит активное воздействие его минерализующих составляющих на процессы диссоциации кальцита и $CaCO_3$ доломита; в результате чего возможно образование двойных соединений, например, $Na_2Ca(CO_3)_2$ и $3CaO{\cdot}NaF$, дающих с минерализаторами легкоплавкие эвтектики, способствующие ускорению диссоциации $CaCO_3$ и образованию активного оксида магния, в результате разложения $MgCO_3$. Реакционный оксид магния в керамической массе со шламом полностью связывается в диопсид $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$, о чем свидетельствует отсутствие рефлекса периклаза и возрастание рефлекса диопсида.

Заключение

Проведенное исследование влияния низковязких минерализующих добавок на процесс структурообразования керамических масс, содержащих значительные примеси свободного кварца и карбонатов, подтвердило эффективность их влияния на процесс полиморфных кварцевых превращений, в частности, предотвращения образования кристобалита и перевода кварца в расплав с минерализатором; а также на кристаллизацию технологически полезных кристаллических фаз, определяющих высокие физико-технические свойства изделий.

Список литературы

1. Волконский Б. В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б. В. Волконский, Н. Ф. Коновалов, С. Д. Макашов. – М.: Изд. литературы по строительству, 1964. – 199 с.

2. Жукова Э. М. Рыжкова В. Н. Способ обжига керамических изделий // АС СССР № 1128531. заявл. 30.07.82, непубликуемое.

3. Никифорова Э. М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э. М. Никифорова – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004.–108 с.

4. Никифорова Э. М. Эффективность действия минерализующих добавок / Э. М. Никифорова, А. И. Ефимов // Строительные материалы. – 1984.– № 7. С. 24–25.

5. Никифорова Э. М. Влияние реологических свойств минерализаторов на процессы превращений кремнезема [Текст] / Э. М. Никифорова, А. И. Никифоров // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы» / ГАЦМиЗ. – Красноярск, 2001. Вып. 87. – С. 72–75.

6. Никифорова Э. М. Влияние низковязких минерализаторов на свойства керамических материалов [Текст] / Э. М. Никифорова, В. П. Варламов // Строительные материалы. – 1985. № 10. – С. 20–22.

Рецензенты:

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

Ступко Татьяна Владиславовна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующая кафедрой «Химии» Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск.