

СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ

**Кушнарева О.П., Анисина И.Н., канд. техн. наук,
Каныгина О.Н., д-р физ.-мат. наук
Оренбургский государственный университет**

Глины являются одним из самых давно и широко используемых видов минерального сырья. В различных отраслях промышленности широко применяют глинистые алюмосиликатные минералы и изделия из них. Это производство строительной и тонкой керамики, цемента, огнеупорных материалов, глинистых растворов для буровых установок, производство бумаги, минеральных красок, очистка нефтепродуктов и жиров и многое другое. Такое неослабевающее внимание к глинистому сырью обусловлено широчайшим диапазоном его физических и химических свойств.

Глины различных месторождений, как правило, имеют свои особенности по строению, минералогическому и химическому составу, отличаются степенью кристалличности, дисперсностью, числом и активностью поверхностных ионообменных центров и т.п. Много внимания уделяется изучению этих вопросов применительно к конкретным месторождениям. Подробно изучены глины европейской части России, и очень мало сведений о глинах Южного Урала. Возможность использования Оренбургских глин в производстве функциональных материалов представляется актуальной задачей.

В работе проведено исследование физико-химических процессов, протекающих в природном алюмосиликатном материале при температурном воздействии. Это, прежде всего твердофазные реакции, полиморфные превращения, взаимодействие твердых фаз с расплавами и газообразными веществами, разнообразные комбинированные реакции. Результат спекания определяется сочетанием многочисленных внешних и внутренних факторов, главными из которых являются исходный химический состав, дисперсность материала, кислотность керамической массы и режимы обжига [1-5].

Целью настоящей работы являлась экспериментальная оценка кинетики спекания образцов на основе местных природных глин. Исследование технологических параметров спекания, таких как потеря массы, объемная усадка и плотность образцов дает первичную информацию о процессах, протекающих в керамике.

В качестве объекта исследования были выбраны две типичные природные глины Оренбургской области – каолинит (*K*) и монтмориллонит (*M*) содержащие. Методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 35 и высотой 10 мм. В течение двух суток образцы высушивались на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 140 °С, 4 часа. Температурное воздействие осуществлялось в режиме последовательного «ступенчатого» обжига, когда одни и те же образцы выдерживались при температурах 300, 500, 700, 800, 900 и 1000 °С и в режиме «быстрого» нагрева, во время которого образцы обжигались только при одной температуре 1000 °С и 1100 °С. Время обжига со-

ставляло 2 часа, скорость нагрева печи 30 град/мин, охлаждение осуществлялось вместе с печью. Макропараметры спекания определялись по стандартным методикам [6]. Взвешивание выполнялось на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Относительная погрешность определения усадки и плотности не превышала 0,2%.

На рисунке 1 показано уменьшение массы образцов *K* и *M* глин при ступенчатом обжиге. Зависимости потери массы от температуры для обеих глин одинаковы в пределах погрешности эксперимента.

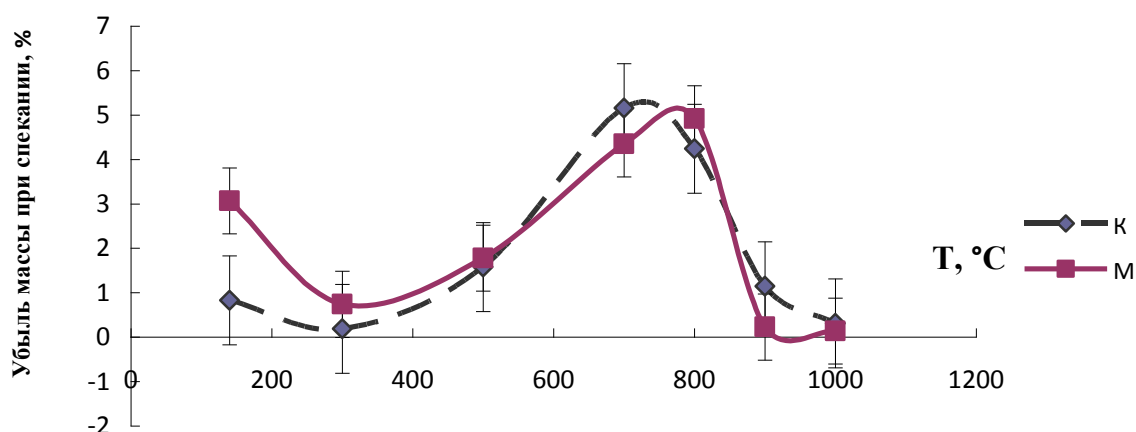


Рисунок 1 - Убыль массы при спекании, %

Данные о суммарной потере массы образцов при различных режимах термообработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Суммарная потеря массы образцов на всех этапах обжига, %

Глина	Режим нагрева		
	Ступенчатый обжиг	Быстрый нагрев, 1000 °C	Быстрый нагрев, 1100 °C
<i>M</i>	12,31	11,89	12,01
<i>K</i>	12,63	11,88	11,94

Потеря массы происходит при сушке (монтмориллонитовая глина потеряла около 3%, каолиновая – 1%). В интервале температур от 500 до 800 °C наблюдается линейная зависимость потери массы от температуры. Максимальная потеря массы (5-5,5%) отмечена при 800 °C. Именно в этом интервале температур осуществляются переходы между легкоплавкими оксидами железа. Один из главных процессов – удаление химически связанной воды из глины. При температурах от 450 до 650 °C химически связанная вода удаляется из основных глинистых минералов – каолина, монтмориллонита [7]. Выше 800 °C появляется жидкая стеклофаза, которая, смачивая, твердые глинистые частицы, образует компактное жидко-твердое вещество, масса которого полностью сохраняется до 1000 °C. Быстрее этот процесс идет в монтмориллонит содержащей глине.

Скорость и интенсивность спекания керамических образцов определяют традиционно, по усадке – относительному изменению объема. На различных этапах обжига причины этого явления разные. При сушке наблюдается воздушная усадка, вызванная испарением влаги и сближением глинистых частиц между собой по мере сокращения водных прослоек между ними. Величина воздушной усадки зависит от пластичности глин и от влаги, которая вносится в материал на этапе формирования керамической массы. Изменение размеров образцов в процессе обжига называют огневой усадкой, причина ее в сближении частиц при плавлении жидкой фазы, нерасплавившиеся частицы сближаются за счет сил поверхностного натяжения. Также при обжиге удаляется химически связанная влага. Глубокие химические и физические процессы обуславливают появление новых фаз, размеры, форма и взаимное расположение которых влияют на объем образцов в целом. Воздушная и огневая усадки позволяют судить о возможности появления трещин и других деформаций керамических изделий при сушке и обжиге [8-10].

Результаты определения усадки для образцов монтмориллонит содержащей и каолиновой глины представлены в таблице 2. Для ступенчатого обжига объемная усадка рассчитывалась по отношению к предыдущему объему. Суммарная усадка определена по начальным и конечным объемам. Для монтмориллонит содержащей глины измерения объемов после обжигов при температуре 900 °С и 1000 °С выполнить не удалось, так как образцы частично раскрошились.

Таблица 2 – Объемная усадка образцов глины при различных режимах термообработки, %

Глина	Режимы обжига								
	ступенчатый							1000 °C	1100 °C
	300°C	500°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	Σ		
<i>М</i>	1,91	1,55	1,45	2,25	-	-	4,03	6,24	8,95
<i>К</i>	3,63	1,24	2,66	2,54	0,78	1,88	9,56	12,62	12,35

Наибольшее уплотнение материала наблюдается для каолиновой глины в интервалах температур до 300 °С и от 500 °С до 800 °С, для монтмориллонит содержащей глины – от 700 °С до 800 °С. Значительное увеличение усадки (1,88%) происходит при температуре 1000 °С, что, скорее всего, вызвано переходом аморфного глинозема в γ-глинозем и корунд, или появлением муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При быстром нагреве суммарная усадка для обеих глин выше, чем при ступенчатом обжиге. Для монтмориллонит содержащей глины при быстром нагреве до 1000 °С суммарная усадка составила 6,24%, при ступенчатом – 4,03% (отличие в 1,5 раза), для каолиновой глины нагрев до той же температуры при быстром режиме вызвал усадку в 12,62% против 9,56% при ступенчатом режиме (разница в 1,3 раза). Это свидетельствует о том, что скорость спекания при быстром нагреве существенно выше и структура получится более неоднородной по объему образца. Одной из основных проблем получения

функциональной алюмосиликатной керамики как раз и является неоднородность структуры по объему изделия. На рисунках 2-4 показаны потеря массы и усадка образцов при различных температурах.

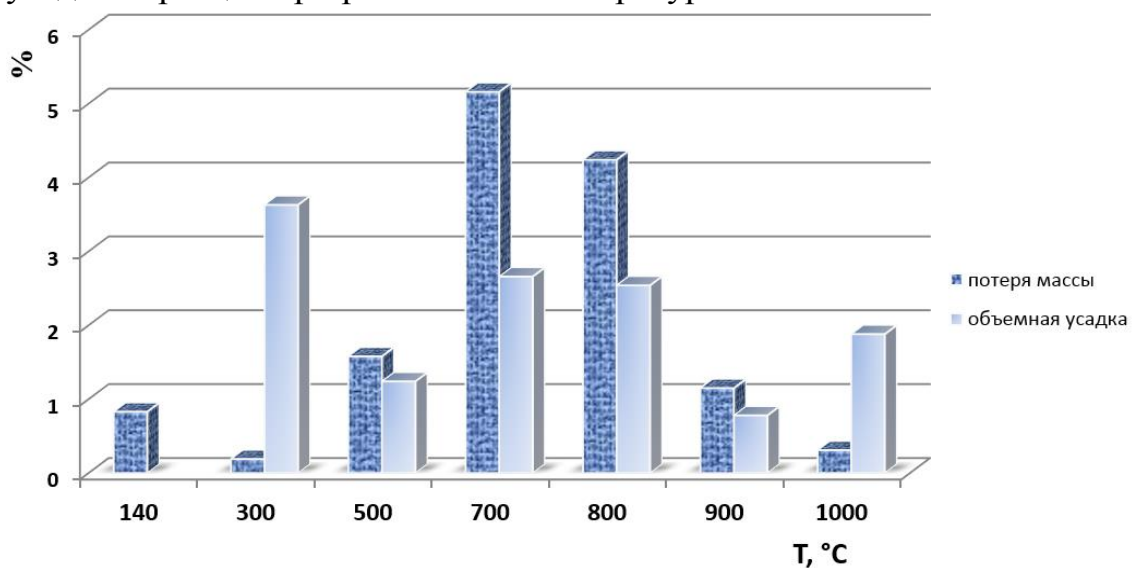


Рисунок 2 – Потеря массы и объемная усадка каолиновой глины

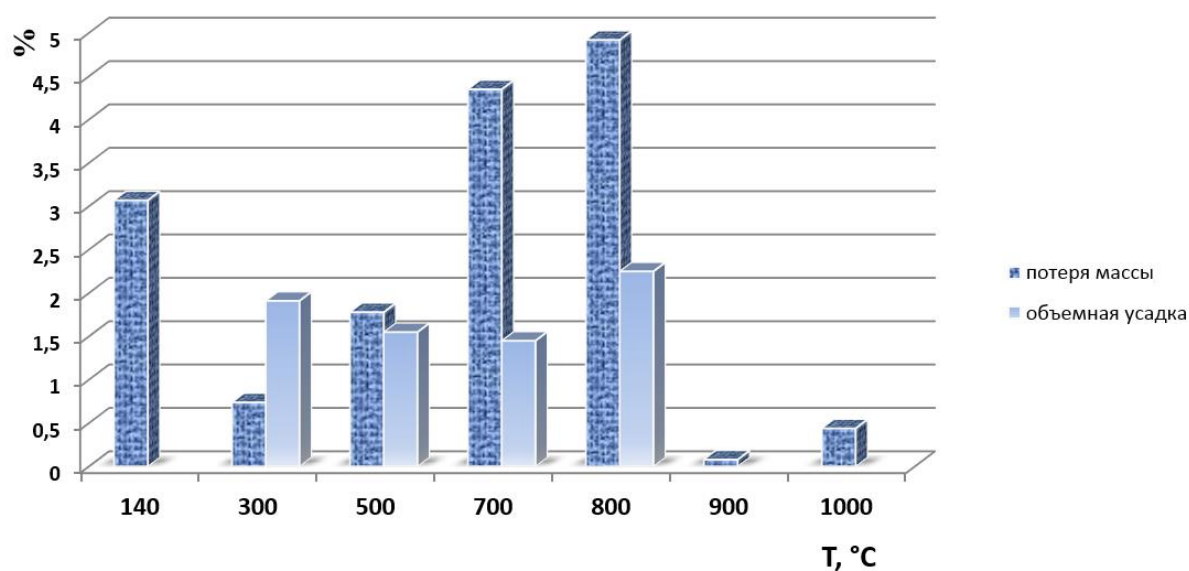


Рисунок 3 – Потеря массы и объемная усадка монтмориллонит содержащей глины

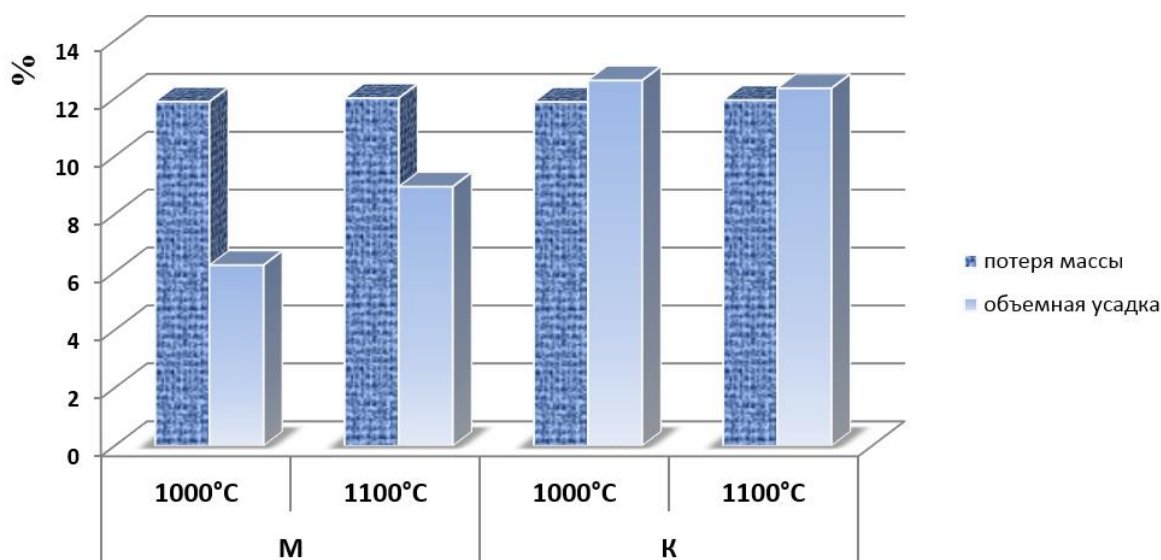


Рисунок 4 – Потеря массы и объемная усадка образцов при однократных обжигах

Расчет плотности производился на основе данных о средних объемах образцов на разных стадиях нагрева и соответствующих значений масс. Изменение плотности при ступенчатом обжиге показано на рисунке 5.

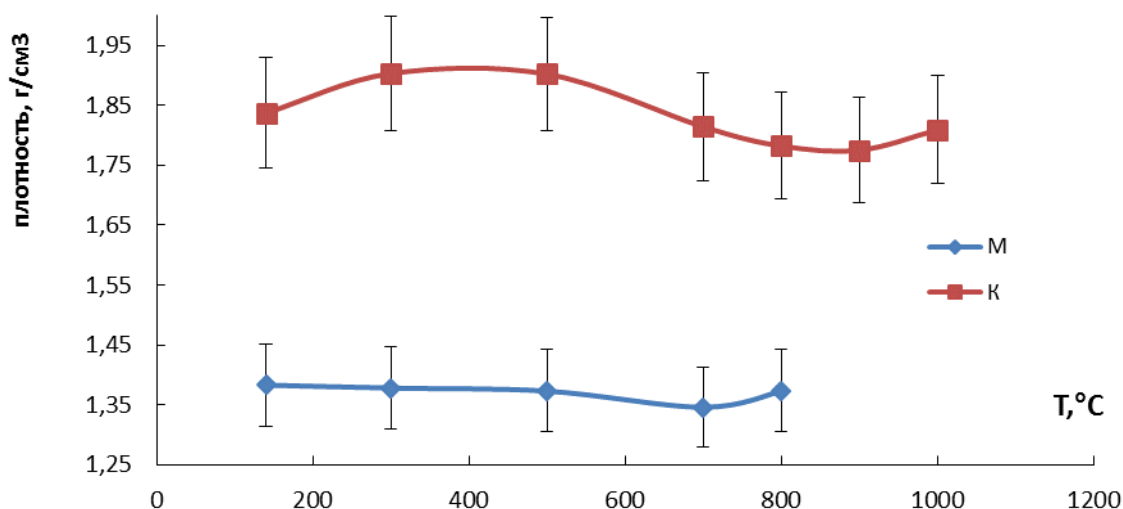


Рисунок 5 – Изменение плотности образцов при обжиге

При однократном обжиге значения плотности для каолиновой глины составляют 1,78 г/см³ и 1,73 г/см³, для монтмориллонит содержащей глины 1,41 г/см³ и 1,48 г/см³ при температурах 1000 °C и 1100 °C соответственно. Плотность керамики, полученной из монтмориллонит содержащей глины существенно выше. Отношение плотностей для каолиновой и монтмориллонит содержащей глин при 800 °C (завершение этапа твердофазного спекания) составляет 1,3:1 при близких исходных значениях плотности.

Таким образом, анализ макроскопических параметров позволяет сделать заключение, что процесс спекания керамики из монтмориллонит содержащей глины более энергоемкий. Это может быть связано с химическими особенностями взаимодействия данной глины с водой затворения, а, именно, влиянием

pH на процесс ионного обмена в керамических массах и изменением *pH* образцов при температурном воздействии.

Список литературы

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М. : Наука, 1967. – 360 с.
2. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 397 с.
3. Рабухин, А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. Учебник. – М. : ИНФРА-М, 2004. – 304 с.
4. Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. – 192 с.
5. Шиманский, А.Ф. Физическая химия композиционных и керамических материалов : курс лекций / А.Ф. Шиманский. – Красноярский государственный университет. Химический факультет, 2008. – 57 с.
6. Практикум по технологии керамики : учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов [и др.]; под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2014. – 336 с.
7. Шишелова, Т.И. Вода в минералах : монография / Т. И. Шишелова ; М-во образования и науки РФ, Иркутский гос. технический ун-т. - Иркутск : Изд-во Иркутского гос. технического ун-та, 2012. – 110 с.
8. Лотов, В.А. Взаимосвязь водно-физических, структурно-механических и теплофизических свойств влажных дисперсных материалов / В.А. Лотов // Стекло и керамика, 2000. – № 5. – С. 17–21.
9. Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем / В.А. Лотов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 202 с.
10. Лотов, В.А. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании / В.А. Лотов // Стекло и керамика. – 2005. – №1. – С. 19–22.