

Каныгина О.Н., Анисина И.Н.
Оренбургский государственный университет
E-mail: anisina-inga@yandex.ru

ПРИРОДНЫЕ ГЛИНЫ ОРЕНБУРЖЬЯ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Для получения новых керамических материалов с заданными свойствами необходима тщательная оценка состояния природного сырья и перспективы разработки новых керамических масс с использованием минеральных ресурсов, в частности, Оренбургской области. Установлена перспективность природных монтмориллонит и каолинит содержащих глин в качестве сырья для функциональных материалов. Показано, что оптимизация состава керамической массы позволяет разработать способы формования и режимы обжигов, определяет кинетику сушки, обжига и образование структур с широким спектром характеристик. Технологические свойства керамических масс 4 видов, составленных из природных необогащенных монтмориллонит содержащей и каолиновой глин, определены по первичным макропараметрам процессов спекания: объемной усадке и потере массы при спекании, по плотности полученного керамического материала. Максимальное значение потери массы (12%) наблюдаются для шихты, в которой содержится 60% монтмориллонит содержащей и 40% каолиновой глины, обожженной при 950 °С (2ч) с промежуточными часовыми выдержками при 500 °С и 700 °С. Оптимальные значения усадки (около 11–13%) образцов, полученных при обжиге 950 и 1100 °С, свидетельствуют об удовлетворительной скорости спекания и наблюдаются для шихты того же состава. Изменение содержания монтмориллонитовой глины в пределах 40 – 60% не влияет на усадку при высокотемпературном обжиге. Повышение температуры обжига приводит в общем случае к повышению плотности, за исключением шихты содержащей 80% монтмориллонитовой глины, где стеклофаза начинает закипать и образует крупные поровые кластеры, занимающие до 0,5 объема образца.

Ключевые слова: керамика, глина, шихта, состав, усадка, потеря массы, плотность.

В Оренбургской области ведется активная добыча глин; наиболее распространенными из которых считаются каолинит и монтмориллонит содержащая глины.

Ранее проведенные исследования показали, что обе глины в качестве сырья для функциональной керамики непригодны: каолиновая глина (К) плохо формуется и спекается. Для получения изделий с удовлетворительной плотностью необходимы обжиги при температурах выше 1100 °С.

Монтмориллонит содержащая глина (М) обладает высокой пластичностью и легкоплавкостью, однако интервал спекания для нее вырывается в точку (950 °С) из-за высокой чувствительности к температурному воздействию [1]–[7].

Актуальной представляется задача оптимизации состава керамической массы, технологические свойства которой позволили бы разработать способы формования и режимы обжигов функциональной керамики.

Материал и методы

В работе исследованы 4 вида шихты, составленные из природных необогащенных глин: монтмориллонит содержащей и каолиновой (табл. 1), химические составы которых приведены в таблице 2 [8], [9]. Технологические свойства керамических масс (шихт) определяли по первичным макропараметрам процессов спекания: объемной усадке и потере массы при спекании, по плотности полученного керамического материала.

Для каждой массы сделаны расчеты приблизительных химических составов (с погрешностью до 0,1%) по формулам [10]:

$$XA + YB = V$$

$$XГ + YД = E$$

где: X и Y – количество М и К глин в общей керамической массе; а и Б – доля SiO₂ в составах М и К глин, соответственно; Г и Д – доля Al₂O₃ в М и К глинах; В и Е – массовое содержание SiO₂ и Al₂O₃ в керамической массе. Аналогично оценивали количество оксидов железа и дру-

Таблица 1. Составы керамических смесей

Глина	1 масса	2 масса	3 масса	4 масса
М, % (масс.)	20	40	60	80
К, % (масс.)	80	60	40	20

гих металлов. Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Спекание образцов, имеющих форму дисков диаметром 25 и высотой до 1 мм, после сушки проводили в двух режимах:

R1: 500 °C, 1ч + 700 °C, 1 ч + 950 °C, 2 ч; скорость нагрева 6 К/мин.

R2: 500 °C, 1ч + 700 °C, 1 ч + 950 °C, 2 ч + 1100 °C, 2 ч; скорость нагрева 50 К/мин.

Результаты

Для анализа были выбраны минералы: Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, в наибольшей степени влияющие на кинетику спекания кремнеземистой керамики. Окись железа снижает температуру обжига изделий, превращаясь в закисные формы. С повышением содержания глинозёма возрастает прочность и огнеупорность изделий. Окись кальция под влиянием влаги воздуха превращается в гидрат окиси кальция Ca(OH)₂ и, увеличиваясь в объёме,

разрушает изделия [11], [12]. о влиянии составов керамических масс на процессы спекания судили по объемной усадке и потере массы (рис. 1).

Максимальное значение потери массы (12%) и, следовательно, наиболее активное спекание наблюдаются для шихты, в которой содержится 60% монтмориллонит содержащей глины, обожженной по режиму R1. При обжиге в режиме R2 можно обеспечить спекание образцов составов M2 и M3; в составе M1 процесс структурных изменений недостаточно активен (dm/m менее 10%), а в M4 – плохо контролируем (улетучивается 1/6 часть массы). Следовательно, с точки зрения гомогенности спеченного материала, шихту состава 60%M+40%. К можно считать наиболее технологичной.

Второй важной технологической характеристикой кинетики спекания является объемная усадка, результаты оценки которой приведены на рисунке 2.

Таблица 2. Химические составы природных глины

Глина	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ, %
К	9,61	57,46	4,90	0,53	11,00	8,21	2,93	2,04	3,04	99,72
М	7,08	55,90	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,90	3,24	99,89

Таблица 3. Химический составы керамических масс

Масса №	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	12,5	57,2	9,1	5,8	12,6	6,7	2,7	2,0	3,08
2	8,6	56,9	6,7	0,6	14,0	5,2	2,6	2,0	3,12
3	8,0	56,5	7,7	0,7	15,6	3,7	2,4	1,9	3,30
4	7,6	56,2	8,6	0,8	17,1	2,2	2,2	1,9	3,20

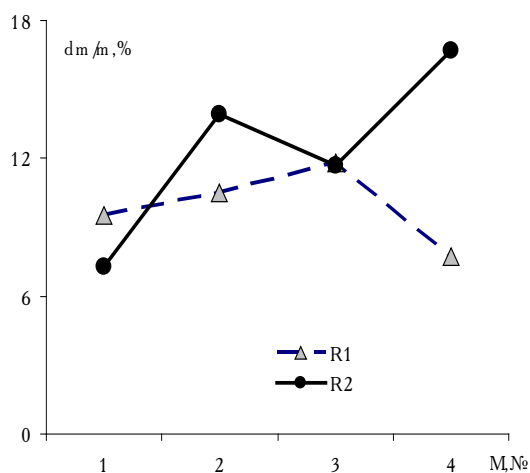


Рисунок 1. Влияние состава шихты на потерю массы dm/m при спекании в режимах R1 и R2

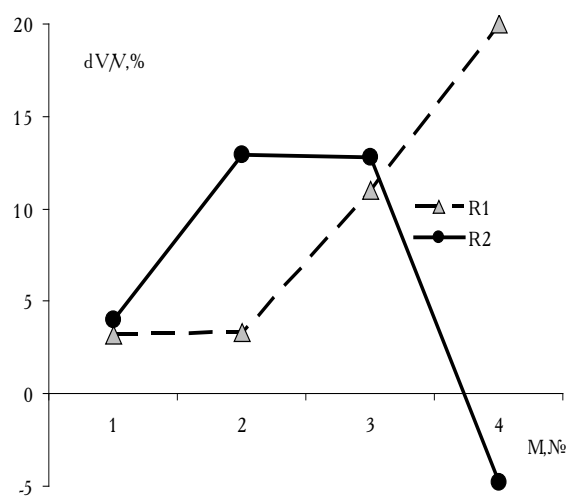


Рисунок 2. Влияние состава шихты на усадку dV/V при спекании в режимах R1 и R2

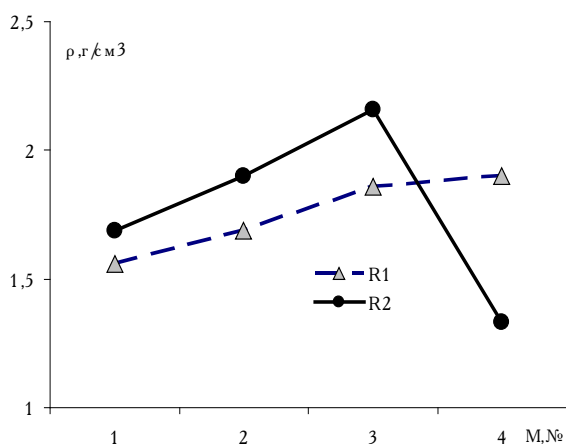


Рисунок 3. Влияние состава шихты на кажущуюся плотность при спекании в режимах R1 и R2

Оптимальные значения усадки (около 11–13%) образцов, полученных при обоих режимах, свидетельствуют об удовлетворительной скорости спекания и наблюдаются для шихты состава М3. Изменение содержания монтмориллонитовой глины в пределах 40–60% не влияет на усадку при высокотемпературных обжигах. Шихта состава М4 в режиме обжига R1 активно спекается по жидкостному механизму, с обра-

зованием жидкой стеклофазы, о чем свидетельствует усадка в 20%. При повышении температуры до 1100 °С происходит увеличение образца в объеме (отрицательная усадка), пережог.

Как сказывается кинетика спекания на плотность керамических образцов можно проследить по рисунку 3.

Видно, что повышение температуры обжига с 950 до 1100 °С приводит в общем случае к повышению плотности, за исключением шихты М4, где стеклофаза начинает закипать и образует крупные поровые кластеры, занимающие до 0,5 объема образца.

Выводы. Анализ влияния содержания монтмориллонита и каолинита в шихте на процессы спекания приводит к заключению о том, что наиболее удачными можно считать составы М2 и М3, обеспечивающие достаточно интенсивное спекание и формирование структуры с умеренной пористостью. Этот вывод подтверждается результатами измерения прочности на сжатие: для керамических образцов из масс М2 и М3 прочность максимальна и колеблется в пределах 20–30 МПа.

14.09.2015

Список литературы:

1. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш.шк., 1988. – 400 с.
2. Рабухин, А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. Учебник. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 304 с. – ISBN 5-16-001927-8.
3. Керамические материалы / Г.Н. Масленикова, Р.А. Мамаладзе, С. Мидзито, К. Коумото; под ред. Г.Н. Маслениковой. – М.: Стойиздат, 1991. – 320 с. – ISBN 5-274-00333-8.
4. Масленикова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. – М.: Стройиздат, 1984. – 198 с.
5. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. – Д.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
6. Анисина, И.Н. Аспекты активирования синтеза кремнеземистой керамики из монтмориллонит содержащей глины / Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Каныгина О.Н. // Вестник ОГУ. – 2012. – №4 (140). – С. 170 – 174.
7. Анисина, И.Н. Влияние состава шихты на кинетику спекания монтмориллонитсодержащей глины / Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Каныгина О.Н. // Материаловедение. – 2012. – №12. – С. 48 – 52.
8. Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев [и др.] // Вестник ОГУ. – 2010. – №6 (112). – С. 113 – 117.
9. Монтмориллонит содержащая глина как сырье для функциональных материалов / Каныгина О.Н., Анисина И.Н., Четверикова А.Г., Сальникова Е.В. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №10, октябрь. – С. 354–356.
10. Прудков Е.Н. Методика расчета состава керамической массы на основе кислых суглинков с добавлением полукислой глины // Е.Н. Прудков, Е.С. Липатова // Стекло и керамика 2007. – №1. – С. 14–15.
11. Химическая технология керамики и огнеупоров / под общ. ред. П.П. Будникова и Д.Н. Полуобянинова. – М.: Стройиздат, 1972. – 551с.
12. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 272 с.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, корп. 1., тел.: (3532) 372508, e-mail: onkan@mail.ru

Анисина Инга Николаевна, старший преподаватель кафедры общей физики
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, корп. 1., тел.: (3532) 372439, e-mail: anisina-inga@yandex.ru