

УДК 666.5.015

Палиенко Е.А., кандидат технических наук,
ГП «НИИСМИ»
ул.Константиновская,68, г. Киев, 04080,
тел. +38(044) 417-72-57, e-mail: mineral@meta.ua

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ФАРФОРООБРАЗОВАНИЯ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ

Рассмотрена возможность снижения температуры обжига фарфора на основе каолина Немильнянского месторождения благодаря интенсификации процесса фарфорообразования при введении комплексной добавки, представленной оксидами кальция, магния и цинка. Выявлены закономерности действия комплексной добавки на основных этапах обжига. Предложен структурный коэффициент, отражающий изменение содержания муллита по отношению к содержанию остаточного кварца в процессе обжига

Ключевые слова: фарфор, температура обжига, структурный коэффициент, каолин Немильнянского месторождения, муллит.

Одна из актуальных задач, стоящих перед производителями фарфоро-фаянсовых изделий - создание энергосберегающих технологий. Она может быть решена путем интенсификации процесса образования керамического материала и снижения тем самым конечной температуры его обжига.

Формирование структуры фарфора при более низких температурах возможно при интенсификации процессов, характеризующихся твердофазовым взаимодействием исходных компонентов массы и проходящих в присутствии полевошпатового расплава. Достигнуть этого можно при использовании комплексных минерализующих добавок.

В работе было исследовано влияние комплексной добавки, состоящей из оксидов кальция, магния и цинка, на процесс образования фарфора. Состав комплексной добавки выбирали, принимая во внимание кристаллохимические и энергетические характеристики катионов второй группы. Кроме того, учитывали результаты ранее проведенных исследований минерализующей способности оксидов кальция, магния и цинка. [1]

С целью более равномерного распределения комплексной добавки в фарфоровой массе ее вводили в виде водорастворимых солей - нитратов, что обеспечило сравнимость результатов и исключило влияние разнотипных анионов. Кроме того, такое введение добавки способствовало появлению в системе катионов, обладающих большей химической активностью по сравнению с одноименными оксидами на более ранних стадиях спекания. [2]

Исследования проводили на фарфоровой массе следующего шихтового состава (массовое содержание, %): 43 каолина Немильнянского месторождения, 20 каолина Глуховецкого месторождения, 5 кварцевого песка, 13 каолина Просьяновского месторождения, 19 глины Вескогранитик. Комплексную добавку вводили сверх 100 % - от 1,5 до 3% (по массе). При этом изменяли массовое содержание лишь одного оксида при постоянном содержании двух других (табл. 1).

Молярное содержание оксидов в добавке вычисляли следующим образом. Общее количество добавки в каждой массе относили к максимальному количеству добавки в массе № 4 и находили молярные доли каждого оксида комплексной добавки от этого количества.

Изучение основных параметров спекания (пористости, усадки, механической прочности) опытных масс показало, что они спекаются при более низких температурах и достигают нулевой пористости, максимальной усадки и механической прочности. Спекание исходной массы заканчивается при 1350 °С.

Таблиця 1

Номер массы	Содержание в добавке							
	массовые, %				мольные доли			
	CaO	ZnO	MgO	Σ	CaO	ZnO	MgO	Σ
1	0,5	1,0	1,0	2,5	0,16	0,22	0,46	0,84
2	1,0	0,5	1,0	2,5	0,32	0,11	0,46	0,89
3	1,0	1,0	0,5	2,5	0,32	0,22	0,23	0,77
4	1,0	1,0	1,0	3,0	0,32	0,22	0,46	1,00
5	0,5	0,5	0,5	1,5	0,16	0,11	0,23	0,50
6	1,0	0,5	0,5	2,0	0,32	0,11	0,23	0,56
7	0,5	1,0	0,5	2,0	0,16	0,22	0,23	0,61
8	0,5	0,5	1,0	2,0	0,16	0,11	0,46	0,73

Выделенные таким образом наиболее характерные массы были исследованы методами комплексного дифференциально-термического и рентгенофазового анализа (табл. 2). Энергию активации термических эффектов рассчитывали по методике. [3]

Нитраты цинка и магния разлагаются до температуры 460°C, деструкция нитрата кальция происходит в интервале 500-760°C, причем наиболее глубокий эндоэффект, связанный с отщеплением двух молей NO₂, приходится на область 585-760°C с температурным максимумом 660°C, что совпадает с областью температур эндоэффекта каолинита. Таким образом, оба процесса, проходящие одновременно, в одном и том же температурном интервале, сопровождающиеся поглощением энергии, должны характеризоваться более высокой энергией активации и, как следствие, смещаться в область более высоких температур, что и наблюдалось в процессе нагревания опытных масс (табл. 2).

Таблиця 2

Номер массы	Температура, °C		Интервал, °C		Энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель			
	Эндоэффекта		Экзоэффекта		Эндо-эффект	Экзо-эффект	Эндо-эффект	Экзо-эффект		
	начала	конца	начала	конца					Экзоэффект	Экзоэффект
Эталонная	460	490	940	990	230	50	164	742	2,58	277
5	500	690	930	1000	190	70	192	724	140	49,6
2	490	690	900	1000	200	100	185	671	52,7	0,252
7	470	680	910	980	210	70	171	688	5,75	1,35
4	460	680	930	990	220	60	164	744	2,2	45

Установлено, что смещение эндоэффекта каолинита в указанном направлении зависит в основном от массового содержания (в расчете на 1 кг фарфоровой массы) цинка и магния в комплексной добавке (рис. 1).

Начало эндоэффекта массы № 4, содержащей наибольшее количество оксидов цинка и магния, совпадает с температурой начала эндоэффекта (460°C) эталонной массы (табл. 2). Это обусловлено тем, что катионы цинка и магния способствуют разложению нитрата кальция, уменьшая энергию, необходимую для его деструкции.

Наибольшее снижение температуры эндоэффекта каолинита (на 30°C) при увеличении вдвое количества оксида цинка (от массы № 5 к массе № 7), по-видимому, объясняется

значительной электроотрицательностью его катионов (161кДж/моль) и, следовательно, его способностью в большей степени дестабилизировать химические связи между структурными единицами нитрата кальция, облегчая его деструкцию при меньшем дефиците энергии.

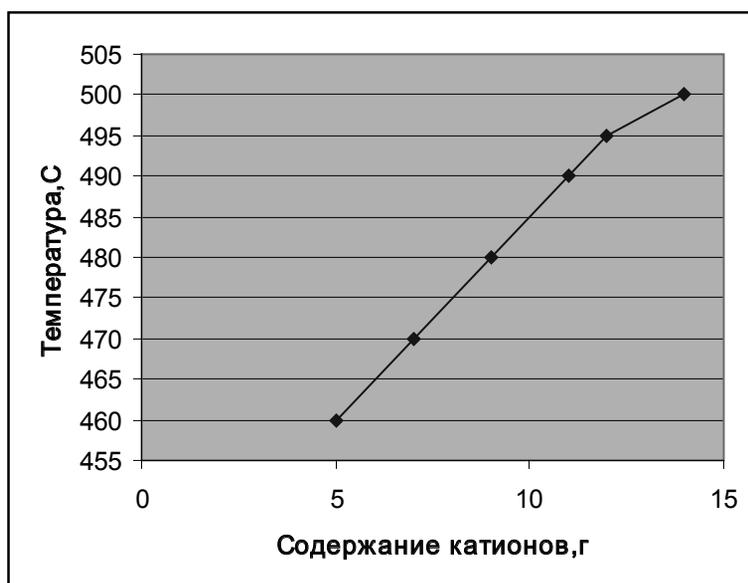


Рисунок 1. Зависимость температурных смещений эндоэффекта от массового содержания m катионов Zn^{2+} и Mg^{2+} в комплексной добавке

Температура начала экзоэффекта всех опытных масс ниже аналогичной температуры исходной смеси. Очевидно, это обусловлено более низкой энергией активации процессов, определяющих экзоэффект в массах с добавками. Следует отметить, что температура начала экзоэффекта массы № 5 по сравнению с исходной снижается незначительно. Такое же снижение температуры экзоэффекта зафиксировано и для массы № 4. Поскольку масса № 5 содержит минимальное количество добавки, а масса № 4 - максимальное (табл. 1), то их влияние на рассматриваемый процесс можно объяснить одинаковым мольным соотношением оксидов в добавке.

Наибольшее смещение экзоэффекта в область более низких температур наблюдалось у масс № 2 и 7 (на 40 и 30°C соответственно), чему отвечали и меньшие значения энергии активации.

Рассчитанные нами значения предэкспоненциального множителя, характеризующего, вероятность взаимодействия компонентов системы, увеличиваются в той же последовательности, что и энергия активации.

Примерно с 900°C в опытных массах начинается плавление полевого шпата. Наиболее интенсивно этот процесс проходит в массе № 7, содержащей наибольшую долю оксидов цинка в комплексной добавке (рис. 2).

Полное исчезновение рентгеновских пиков полевого шпата отмечено в интервале 1050-1150°C. Образование полевошпатового расплава в эталонной массе завершается полностью при этих же температурах, однако интенсивность рентгеновских пиков полевого шпата для этой массы максимальная.

В массе № 2, содержащей наибольшую мольную долю оксидов кальция и магния, полное расплавление полевого шпата наблюдается в интервале 1150-1250°C.

Таким образом, смещение температуры начала отрицательной усадки опытных масс в более низкую область прямо пропорционально произведению содержания оксидов кальция и магния, выраженных в мольных долях, и обратно пропорционально содержанию оксидов цинка в комплексной добавке (рис. 3).

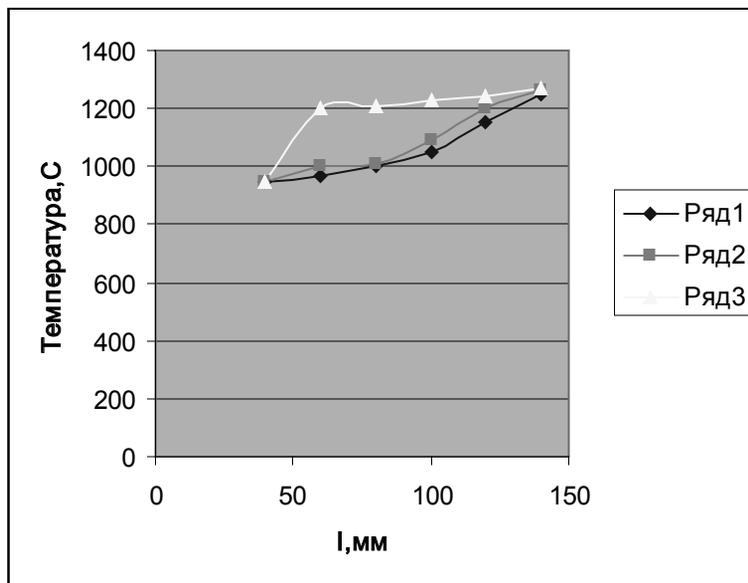


Рисунок 2. Изменение интенсивности рентгеновских пиков каолина Немильнянского месторождения в экспериментальных (№ 2,7) и эталлоной (Э) массах в процессе обжига

Если предположить, что оксиды добавки образуют между собой соединения, то с повышением производства молярных содержаний оксидов кальция и магния вероятность их взаимодействия будет возрастать, что соответствует повышению скорости реакции между ними.

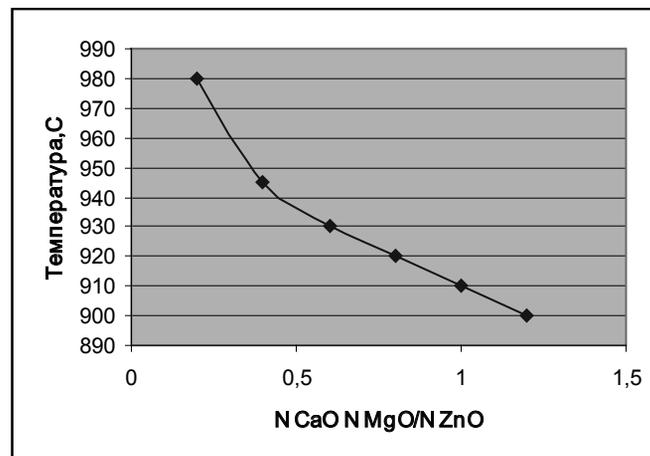


Рисунок 3. Зависимость температуры начала отрицательной усадки опытных масс от соотношения молярных долей N оксидов в экспериментальных массах № 2, №4, №5, № 7

Отрицательная усадка массы № 2, характеризующейся максимальным молярным содержанием оксидов кальция и магния, начинается при более низких температурах, хотя ее полевошпатовый расплав отличается большей вязкостью по сравнению с вязкостью расплава массы № 7, начало усадки которой смещено в область более высоких температур. Надо полагать, что образующиеся соединения оксидов кальция и магния приводят к активированию твердофазовых процессов, определяемых скольжением по границам зерен.

Формирование керамического материала включает в основном два противоположно текущих процесса: кристаллизацию муллита и растворение кварца. Эти две структурные составляющие фарфора в процессе обжига, претерпевают непрерывные изменения как в количественном, так и

в морфологическом отношении, определяя степень завершенности процесса фарфорообразования.

На основании рентгенофазовых исследований нами предложен структурный коэффициент, показывающий изменение отношения массового содержания муллита C_M к остаточному кварцу $C_{КВ}$ в процессе обжига. На рис. 4 с помощью этого коэффициента прослежена интенсивность процесса фарфорообразования в массах эталонной (Э), № 2 и 7.

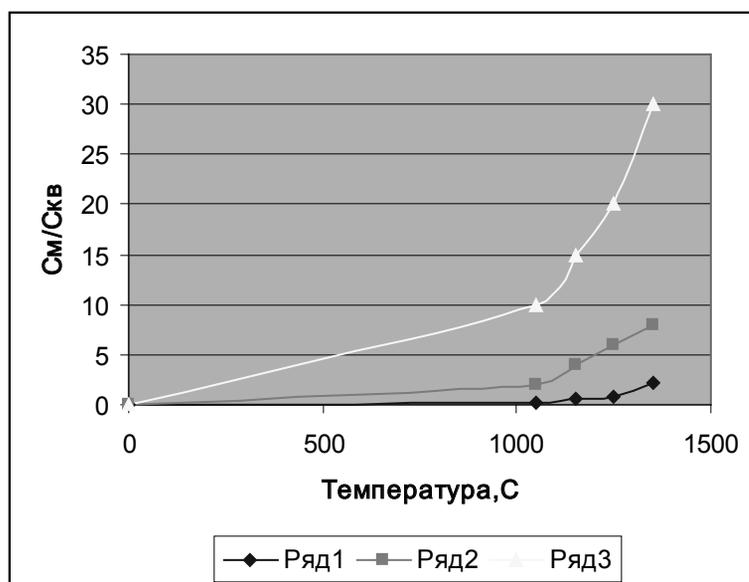


Рисунок 4. Зависимость структурных коэффициентов $C_M/C_{КВ}$ от температуры обжига масс (ряд 1 - масса эталонная; ряд 2-масса № 2; ряд 3 - масса № 7),

Угол наклона прямых коси абсцисс свидетельствует о наиболее интенсивном формировании структуры фарфора в массе № 7 (с максимальной долей оксидов цинка). Интенсивность структурообразования в массе № 2 (с минимальной долей оксидов цинка) почти совпадает с интенсивностью структурообразования в эталонной массе. Угол перегиба прямых в области 1250-1350°C характеризует степень пережога масс при 1350°C и связан с более активным растворением кварца вследствие снижения вязкости полевошпатового расплава. Таким образом, наиболее раннее спекание наблюдали у массы № 7 (1250°C). В массе № 2 этот процесс заканчивается при 1300°C. Прямая, характеризующая изменение структурного коэффициента эталонной массы, не имеет перегиба вплоть до 1350°C, и именно эта температура соответствует завершению процесса фарфорообразования.

Таким образом, введение комплексной добавки, состоящей из оксидов кальция, цинка и магния, способствует более раннему, завершению процесса фарфорообразования. Наиболее эффективным следует считать соотношение оксидов кальция, цинка и магния - в добавке, равное 0,5:1,0:0,5 (% по массе). При этом наряду со снижением температуры обжига на 100°C наблюдается улучшение основных свойств фарфора. Так, механическая прочность фарфора, содержащего добавку с предлагаемым соотношением оксидов, составила 116 МПа, белизна 74% против 80 МПа и 63% соответственно для эталонного фарфора, обожженного до 1350 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиш И.В., Казачок П.С. - Стекло и керамика, 1987, № 8
2. Chaudhuri S.P. - Trans. Indian. Ceram. Soc., 1982, v.31, № 4, p.93
3. Yang R.T., Stelnberg M. - J. Phys. Chem., 1996, v.80, № 9, p.965

УДК 666.5.015

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ДОБАВКИ

© Палієнко О.О.

Розглянуто можливість зниження випалу фарфору на основі каоліну Немільнянського родовища завдяки інтенсифікації процесу утворення фарфору при введенні комплексної добавки, представленої оксидами кальцію, магнію і цинку. Виявлені закономірності дії комплексної добавки на основних етапах випалу. Запропоновано структурний коефіцієнт, що відображає зміну змісту муліту стосовно змісту залишкового кварцу в процесі випалу.

Ключові слова: фарфор, температура випалу, структурний коефіцієнт, каолін Немільнянського родовища, муліт.

PROCESS INTENSIFICATION BY INTRODUCTION OF A COMPLEX ADDITIVE

© Palienko O.O.

Possibility of decrease in roasting of porcelain on the basis of a kaolin of the Nemilnyansky field thanks to an intensification of process of a formation of porcelain is considered at introduction of the complex additive presented by oxides of calcium, magnesium and zinc. Regularities of action of a complex additive at the main stages of roasting are revealed. The structural coefficient reflecting change of the content of mullite in relation to the content of residual quartz in the course of roasting is offered.

Keywords: porcelain, calcination temperature, the structural factor, kaolin Nemilnyanske deposit, mullite.