

УДК 621.762.4 (575.2) (04)

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ

А.Г. Четверикова – канд. физ.-мат. наук
Н.М. Раимбаев – инженер

Grinding methods influencing kinetics of wollastonite structural changes, particles interaction with clay are considered. Color and hardness are taken as control parameters.

В керамике, где содержание волластонита составляет больше половины всей массы, форма частиц может иметь приоритетное значение. Известно, что волластонит является единственным природным неметаллическим белым игольчатым материалом. Он ценится за прозрачность (90–93%), химическую инертность, игольчатость (15:1–20:1), высокую температуру плавления (1810 К), хорошие теплоизоляционные свойства, низкую поглощаемость влаги и кислот и высокую белизну (70–90%) [1–3]. Природный волластонит, обладающий крупнокристаллической игольчато-волоконистой структурой, используется во многих странах для получения малоусадочных керамических изделий, отличающихся высокими прочностью, термо- и морозостойкостью. В связи с этим исследование влияния способа измельчения волластонита на процессы, происходящие во время обжига, актуальны.

В работе прослежено влияние способов измельчения природного минерала на кинетику спекания. В качестве исследуемого материала был выбран небогатый волластонит месторождения Кара-Корум, со средним содержанием волластонита 72%, кальцита – 12% и кварца – 16%. Химический состав представлен следующими компонентами: SiO₂ – 54%, Al₂O₃ – 2.1%, TiO₂ – 0.06%, Fe₂O₃ – 0.73%, CaO – 37%, MgO – 0.69% [1]. По химическому и минеральному составу этот волластонит, содержащий минимальное количество

примесей оксидов железа, титана и щелочных металлов, относится к уникальным видам сырья. Кристаллы белого цвета имеют игольчатую форму при среднем соотношении длины иголки к диаметру 7:1.

Волластонит измельчали тремя способами: путем мокрого и сухого помола в шаровых мельницах, а также с помощью конусной дробилки. Для дальнейшей работы была отобрана фракция, прошедшая через сито 0.056 мм. В качестве связки в керамическую массу добавляли легкоплавкие суглинки Ивановского месторождения, химический состав которых представлен оксидами: SiO₂ – 50–53%; Al₂O₃ – 16.5–17%; Fe₂O₃ – 4.5–6%; CaO – 3–5%; TiO₂ – 2.5% [2]. Связку вводили в количестве 10, 20, 30 и 40% (мас.). Образцы прессовали в форме дисков диаметром 50 и высотой 5 мм при одинаковом давлении 10⁶ Па. Обжиги проводили в воздушной атмосфере при 1270 и 1320 К с выдержками 1 и 3 часа. Скорость нагрева составляла 0.4 Кс⁻¹.

Структурные изменения после обжига оценивали по цветовым характеристикам и твердости. Все исследования проведены в соответствии с ГОСТами, погрешности измерений не превышали обычных значений.

Интенсивность процесса спекания оценивали по твердости, значения которой приведены на рис. 1. Начало спекания при 1270 К отмечено через 3 часа, о чем свидетельствуют невысокие значения твердости. В образцах,

где волластонитовые кристаллиты имеют равноосную форму, появляется значительное количество межфазных контактов типа волластонит – глина с повышением содержания последней, что и проявляется в существенном росте твердости (в три раза). Твердость образцов, полученных из игольчатого волластонита, остается неизменной при всех составах. Здесь она определяется самими волластонитовыми иголками. Это связано с отсутствием или малым количеством межфазных контактов. Такую ситуацию можно объяснить различным состоянием поверхностей кристаллитов волластонита после измельчения в шаровых мельницах и дробления. При дроблении кристаллиты откалываются по плоскостям спайности, поверхности таких плоскостей, вероятно, можно отнести к идеальным или вицинальным. Они содержат мало дефектов, являющихся источниками диффундирующих атомов. Поверхности «обломков», напротив, представляют собой обширные дефектные зоны, поставляющие слабосвязанные атомы для поверхностной диффузии и обменных процессов.

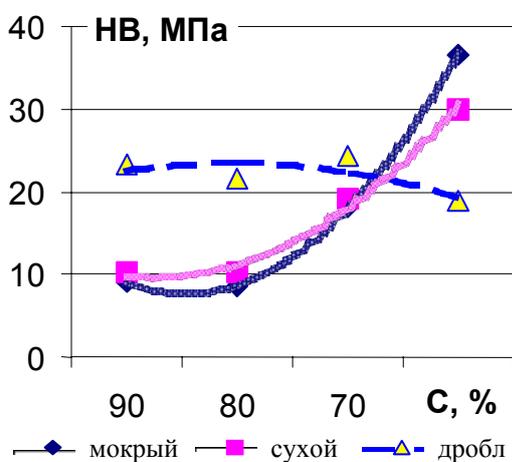


Рис. 1. Зависимость твердости от содержания волластонита после обжига при 1270 К, 3ч.

Традиционные методы оценки кинетики спекания так же, как и недавно введенные «коэффициенты спекания» [4], основаны на определении усадки. Специфика волластонитовой керамики состоит в том, что усадка при спекании невелика (около 1%), поэтому такой метод

не приемлем. Твердость пористой волластонитовой керамики также нельзя считать параметром, позволяющим однозначно определить качество изменений структуры в спекаемом материале. К наиболее надежным неразрушающим экспериментальным методам оценки эволюции структуры такой керамики при обжиге можно отнести рентгенофазовый анализ и методы определения цветовых параметров. Установлено [5], что фазовое превращение в кремнеземистой керамике сопровождается изменением цветовых характеристик – чистотой тона Р и длиной волны λ .

На рис. 2 показаны изменения доминирующих длин волн λ и чистоты тона Р для масс с 60% (а) и 90% (б) волластонита после обжигов. Точки с координатами (λ , Р) помечены в соответствии с режимами термической обработки: 0 – исходное состояние, 1 – обжиг при 1270К, 1 ч; 2 – 1270К, 3 ч; 4 – 1320К, 1 ч и 5 – 1320К, 3 ч. Видно, что наибольшие структурные изменения происходят в процессе первого обжига: λ сдвигается в область коротких волн, что может быть связано с растворением оксидов железа, придающих массе красно-оранжевый цвет. Повышение чистоты тона обеспечивается формированием более однородной структуры. Дальнейшая динамика изменения значений (λ , Р) определяется содержанием волластонита.

В образцах с 60% волластонита за 3 ч при 1320 К радикальных структурных изменений нет: цвет не изменяется (2→3). Повышение температуры обжига приводит, по-видимому, к новому фазовому составу, в течение трех часов идут процессы внутри этого состава (4→5). Для образцов с 90 % волластонита увеличение температуры на 100 К и времени до 3ч при 1320К вызывает одинаковый эффект (точки 3 и 4 совмещены). Максимальная термообработка (1320К, 3ч) смещает окраску в сторону чистого волластонита (рис. 2 б). По-видимому, фазовые превращения идут преимущественно в глинистой матрице, спекание осуществляется за счет формирования межфазных прослоек. Влияние способов измельчения минерала на кинетику спекания не проявляется. Увеличение времени спекания приводит к снижению чистоты тона с 90 до 85%, что обусловлено ростом количества жидкой

фазы. Качественный фазовый состав определяется температурой спекания, а количественный – временем выдержки.

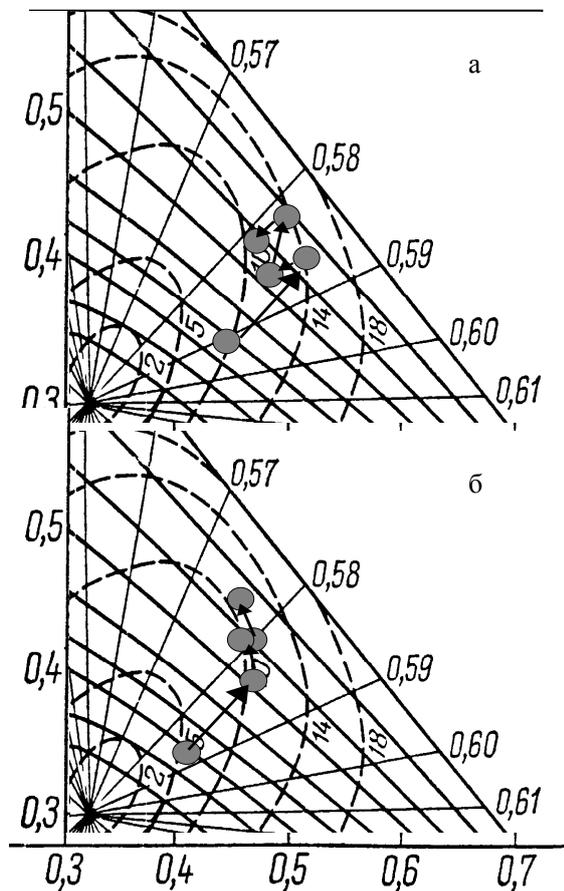


Рис.2. Изменения цветовых тонов после термообработок образцов, содержащих 60 % (а) и 90% (б) волластонита.

Для образцов с 90% волластонита в результате спекания длина волны изменяется в 2 раза больше: от 580 до 575 нм. Увеличение температуры и времени спекания приводит к изменению фазового состава, при этом режим спекания при 1270 К, 3 ч вызывает такие же структурные превращения, как и при 1320 К, 1 ч. Можно предположить, что количество жидкой фазы остается неизменным, поскольку чистота тона также постоянна ($P=80\%$). По характеру изменения цветовых параметров можно судить о различиях в кинетике спекания.

Интегральной цветовой характеристикой является полное цветовое различие. Оно должно быть самым чувствительным параметром. Например, для оценки цветовых различий эмалей и глазурей характерны величины порядка десятых долей, соответствующих разным оттенкам одного цвета. Панорамы цветового различия для всех исследованных образцов приведены на рис. 3. За точки отсчета выбраны цветовые параметры для образцов, полученных из волластонита мокрого помола (рис. 3 а).

Заметно, что цветовые различия необожженных образцов из частиц сухого помола несколько повышаются с увеличением содержания волластонита. Максимальное цветовое отличие наблюдается для образцов, содержащих 70% волластонита.

Первый обжиг (1) производит примерно одинаковое воздействие на структуру всех образцов, кроме тех, в которых 70% волластонита; увеличение времени выдержки (2) и особенно температуры (3) вызывает различные эффекты в зависимости от содержания волластонита. Максимальное цветовое различие, однозначно связанное с интенсивностью процессов фазовых превращений, наблюдается в образцах, содержащих 70 % волластонита, после обжига при 1320 К, 3 часа (рис. 3 б, в). Такие данные после набора надежной статистики могут служить основанием для моделирования режимов термической обработки и состава волластонитовой керамики. Наиболее активное спекание происходит в керамической массе, содержащей 70% волластонита, измельченного методами сухого помола или дробления.

Неразрушающих методов для оценки кинетики структурных превращений в пористой волластонитовой керамике, спекаемой с минимальными энергозатратами, практически нет. Метод микротвердости непригоден по ряду причин, рентгеноструктурный анализ требует значительного времени и не позволяет без создания специальной базы данных "эталонных образцов" оценить изменения в количественном составе фаз. Довольно простой способ приближенной оценки структурных изменений – измерение твердости. Однако в

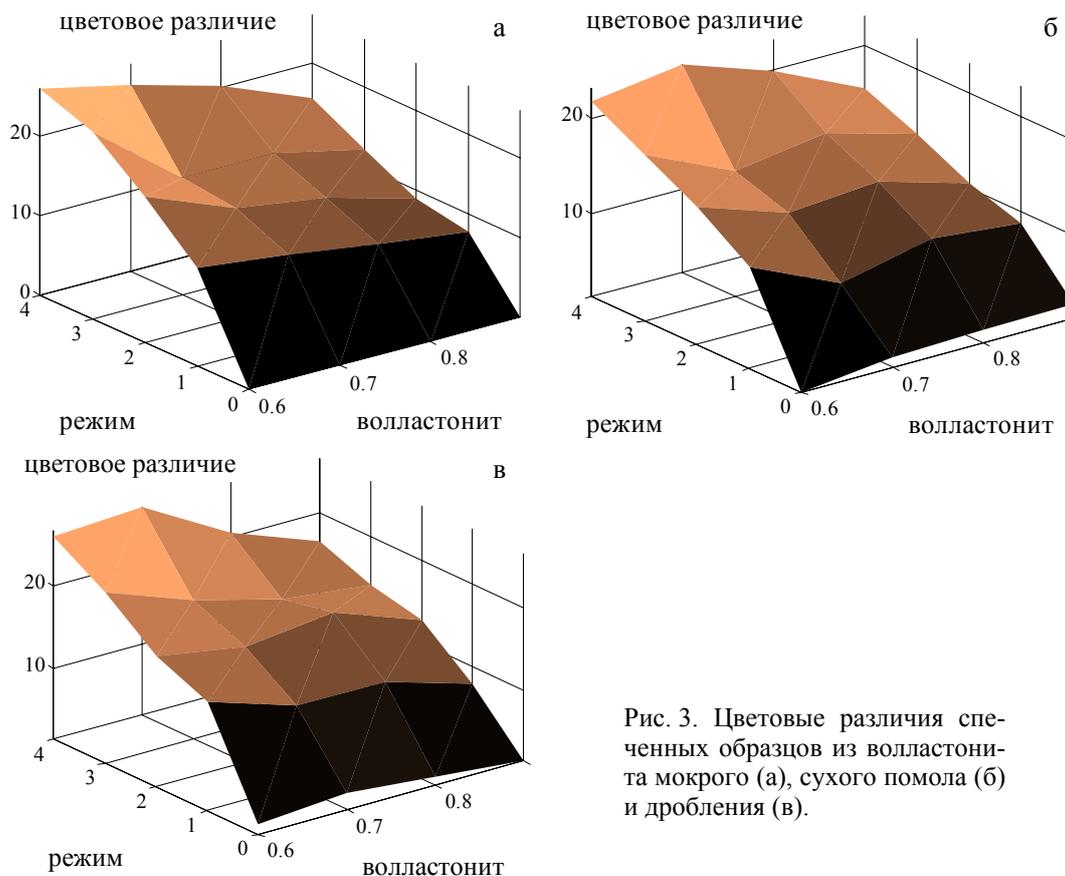


Рис. 3. Цветовые различия спекленных образцов из волластонита мокрого (а), сухого помола (б) и дробления (в).

случае сложных гетерофазных составов с помощью этого параметра можно проследить лишь тенденцию, поскольку относительная погрешность составляет около 30%, а интерпретация результатов неоднозначна. Оптимальным можно считать метод определения качества структуры по цветовым параметрам. Чтобы яснее представить влияние качества поверхностей кристаллитов волластонита различной формы на процессы обжига и спекания, необходимы электронномикроскопические исследования.

Литература

1. Масленникова Г.Н., Жекишева С.Ж., Конешова Т.И. Керамические материалы на основе волластонита // Стекло и керамика. – 1997. – №4. – С. 25–27.
2. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика. – 1995. – №9. – С. 13–16.
3. Сырьевые ресурсы и перспективы развития основных строительных материалов в Кыргызской Республике / А.А. Абдыкалыков, Н.С. Абдылдаева, Б.Т. Ассакунова, Н.М. Степовая. – Бишкек: Нац. информ. центр КР, 1996. – 48 с.
4. Каныгина О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2003.
5. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Дыба Н.К. АС "Цветовой метод анализа структуры кремнеземистой керамики". Кыргызпатент. – Бишкек, 2002. – №380.