

УДК.666.33 (575.2)(04)

ФАРФОРОВЫЕ КАМНИ УЧКУРТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

С.Ж. Жекишева

Исследованы химико-минералогический состав и технологические свойства нетрадиционного керамического сырья.

Ключевые слова: фарфоровый камень; помол; керамическая масса; обжиг.

Фарфоровые камни Учкуртского месторождения представлены довольно рыхлой породой, легко поддающейся измельчению. Эта горная порода в основном состоит из кварца, присутствующего в виде зерен обломочной формы, не содержащих видимых включений. Показатель преломления 1,540. В незначительном количестве обнаружены зерна микроклина, в большом количестве – чешуйки слюды-мусковита.

Рентгенофазовый анализ показал, что основной кристаллической фазой фарфорового камня является кварц. В меньшем количестве содержится слюда мусковитового (серицитового) типа, которая характеризуется высокой степенью кристалличности. На дифрактограм-

ме фарфорового камня зафиксированы все отражения, соответствующие мусковиту (серициту), отражения не расширены. Кроме этих кристаллических фаз, обнаружена небольшая примесь аморфизированного каолинита, о чем свидетельствует наличие невысокого широкого дифракционного максимума в области 7,080 нм, соответствующего расположению наиболее сильного отражения каолинита. Полевой шпат рентгенографически не зафиксирован (рисунок 1).

Данные химического анализа приведены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1, содержание оксидов железа и титана в породах достигает от 0,09 до 1,9 %, что отрицательно

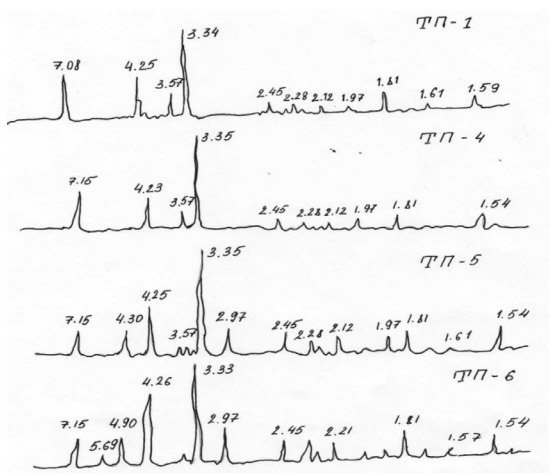


Рисунок 1 – Дифрактограммы фарфоровых камней Учкуртского месторождения

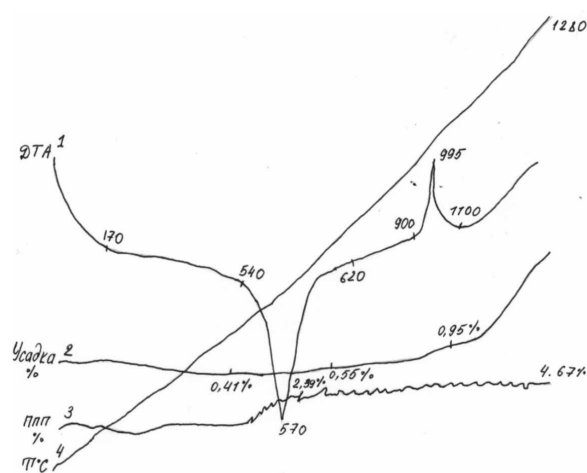


Рисунок 2 – Комплексная термограмма фарфорового камня: 1 – дифференциальная кривая; 2 – кривая усадки; 3 – кривая потери массы; 4 – температурная кривая

Таблица 1 – Химический состав фарфорового камня Учкуртского месторождения

Индекс пробы	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП	SO ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ + FeO	K ₂ O+ Na ₂ O	Калиевый модуль
ТП-1	82,67	0,08	0,01	–	0,01	11,56	0,49	0,51	0,60	2,61	1,91	0,19	0,01	0,09	3,21	4,40
ТП-4	81,10	0,62	0,02	0,01	0,00	12,01	0,51	0,46	0,96	3,08	1,88	0,13	0,03	0,62	4,04	3,20
ТП-5	80,93	1,01	0,09	0,03	0,01	12,01	0,60	0,53	0,70	3,05	1,05	0,30	0,01	1,10	3,75	4,40
ТП-6	81,07	0,68	0,08	0,07	0,00	11,78	0,62	0,42	0,40	3,67	1,27	0,20	0,02	0,76	3,69	9,10
КТП-1	78,05	0,76	0,71	0,15	0,012	11,40	0,77	0,51	0,44	3,10	2,05	0,31	0,03	1,49	3,48	7,70
КТП-9	79,25	0,87	0,90	0,17	0,02	11,60	0,80	0,56	0,49	3,19	1,92	1,52	0,04	1,80	3,63	7,42
КТПВ-1	78,53	1,00	0,90	0,06	0,01	11,40	0,70	0,50	0,40	3,16	1,95	0,56	0,03	1,70	3,60	8,20
КТПВ-2	77,00	0,70	0,82	0,09	0,09	10,90	0,34	0,40	0,45	3,30	1,88	0,35	0,04	1,30	3,70	7,50
КТПС-1	78,80	0,90	1,22	0,13	0,02	11,80	1,00	0,70	0,40	3,20	1,94	0,20	0,02	2,30	3,70	9,50

сказывается на качестве готовых фарфоровых изделий.

Характерно невысокое (в среднем около 3,6 %) количество оксидов щелочных металлов, при постоянном преобладании оксида калия над оксидом натрия ($K_2O:Na_2O=3,3:0,4$). Такое содержание щелочей обусловлено присутствием серицита, альбита и смешанно-слоистого минерала. Содержание Si_2O в составе фарфорового камня достигает 80 %.

В процессе дробления фарфорового камня происходит потеря массы с некоторым преимущественным удалением слюди-полевошпатового компонента, вследствие чего материал незначительно обогащается каолинитом и кварцем. На кривой ДТА зафиксированы два четких эндотермических эффекта: первый – небольшой интенсивности при температуре 573 °С, сопровождающийся расширением образца и соответствующий полиморфному переходу β-кварца в α-кварц; второй – при температуре 1150 °С, соответствующей процессу разложения мусковита (серицита). Потеря массы, связанная с удалением влаги, начинается при температуре 80 °С и протекает практически непрерывно с постоянной скоростью до температуры 950 °С; затем эта величина стабилизируется (1,61 %) (рисунок 2).

Изменение размеров образца до температуры 680 °С обусловлено расширением кварца при нагревании до момента полиморфного перехода и связанного с ним резкого изменения объема, которое затем сопровождается медленным расширением. После 680 °С и вплоть до 905 °С вновь происходит увеличение размеров образца.

При температуре 905 °С зафиксированы максимальное расширение и максимальная потеря его массы. На кривой ДТА этой температуре соответствует незначительный перегиб, что характерно для низкоэнергетических процессов.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается усадка, что отмечается перегибом кривой при температуре 1150 °С, соответствующей пику эндотермического эффекта, связанному с окончательным разрушением кристаллической решетки мусковита.

Характер изменения потери массы и размера образца иллюстрирует процесс обезвоживания слюды и каолинита, которые находятся в специфическом тонкодисперсном состоянии и содержат воду в межслоевых промежутках. Ее удаление и приводит к вспучиванию и расширению межслоевого пространства.

Можно констатировать, что отличительной особенностью поведения фарфорового камня при термической обработке является его расширение в области температур 680–905 °С и монотонный характер потери влаги в интервале температур от 80 до 905 °С.

Фарфоровые камни Кыргызстана могут быть отнесены к мусковит (серицит)-кварцевому биминеральному типу – виду сырья, еще не получившему промышленного применения. Благоприятный минеральный состав и низкое содержание хромогенных примесей дают возможность рассматривать эту горную породу как нетрадиционный вид минерального сырья для производства фарфора, которое представлено ценными составляющими, образующими тонкозернистые гомогенные агрегаты.

Таблица 2 – Минеральный состав Учкуртского фарфорового камня, %

Индекс пробы	Кварц	Каолинит	Серицит (мусковит)	Анортит	Альбит	Прочие минералы
ТП-1	67	3	22	2,5	5,0	1,01
ТП-4	68	2,1	21	2,6	4,9	0,87
ТП-5	65,91	2,9	25,9	2,4	4,02	0,91
ТП-6	65,87	3	25	2,4	4,1	0,98
КТП-1	64,31	0,5	33,98	0	0,05	0,92
КТП-9	65,73	0	30,93	0,02	0,72	2,63
КТПВ-1	64,60	0,52	30,71	0,65	1,94	1,56
КТПВ-2	64,87	0,16	29,55	1,53	1,86	2,07
КТПС-1	66,01	1,48	27,32	1,28	2,91	1,00

Результаты расчета минерального состава фарфорового камня на основе его химического состава приведены в таблице 2.

С фарфоровыми камнями генетически связан серицит, представляющий интерес как полезное ископаемое. Этот минерал пока еще не нашел применения в странах СНГ. В Японии он используется как наполнитель в бумажной промышленности, при изготовлении лекарств, в производстве огнеупоров, как калийное удобрение, но еще не является важным промышленным сырьем.

На основе изучения физических, химических и керамических свойств фарфорового камня ряда месторождений в Японии установлено, что серицитовый шликер имеет (по сравнению с глинистым) высокую вязкость и обладает способностью к пластическому течению при низких (15 %) концентрациях. При этом он характеризуется низкой пластичностью.

Серицит имеет способность к обмену основаниями, равную 30 м г/эк в на 100 г. При температурах 1050–1100 °С, как показало рентгеновское исследование, горная порода превращается в безводный серицит, муллит и глинозем, содержание которого уменьшается при 1200 °С. В продуктах обжига серицита свободный кремнезем отсутствует.

Огнеупорность чистого серицита – 1670 °С; примесь кварца снижает ее до 1650–1580 °С. Обожженный продукт имеет белый или дымчатый цвет, высокую устойчивость к действию щелочей и кислот, высокие изоляционные свойства (несмотря на большое содержание щелочей), более низкую, чем у традиционного технического фарфора, теплопроводность и хорошую просвечиваемость.

Чистый серицит в природе встречается очень редко; обычно он ассоциируется с квар-

цем и каолинитом в серицитовых и кварцево-серицитовых сланцах, а также щелочных каолинах; присутствует он и в грейзенах; постоянными спутниками серицита в метаморфических породах являются пирит и хлорит, очень трудно поддающиеся удалению.

Химико-минеральный состав фарфорового камня обуславливает особенности его поведения в процессе обжига, а также определенные физико-механические свойства керамики на его основе.

Кинетику спекания фарфорового камня изучали на образцах, отпрессованных при давлении 30 МПа с применением в качестве связки 10 %-го раствора декстрина. Образцы обжигали в интервале температур 900–1410 °С в пламенной печи. Результаты определения кажущейся плотности обожженных образцов, водопоглощения, открытой пористости, содержания фаз приведены в таблице 3.

Из приведенных данных видно, что спекание фарфорового камня начинается при 1250 °С. При 1320 °С кажущаяся плотность достигает максимальной величины при нулевом водопоглощении.

Дальнейшее увеличение температуры сопровождается снижением кажущейся плотности, что обусловлено, вероятно, появлением закрытой пористости.

Как показали результаты количественного рентгенофазового анализа (таблица 4), муллит начинает кристаллизоваться при 1200 °С, при этом количество его с повышением температуры обжига вплоть до 1410 °С не увеличивается в указанном интервале температур.

Растворение кварца начинается в интервале температур 1200–1250 °С, с повышением температуры на каждые 10 °С оно возрастает на 1,7 %.

Структурные изменения, происходящие при нагревании фарфорового камня, изучали с помо-

Таблица 3 – Физико-механические характеристики фарфорового камня, обожженного до различных температур

Индекс пробы	Температура обжига, °С	Водопоглощение	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Цвет образца
ТО-1	900	27,4	1,612	43,35	Белый
	1200	10,92	1,918	21,98	
	1250	5,34	2,192	12,60	
	1280	3,81	2,239	8,17	
	1320	0	2,329	0	
	1350	0	2,331	0	
	1410	0	2,329	0	
ТО-4	900	27,1	1,549	43,02	Серый с мушками
	1200	10,59	1,993	22,23	
	1250	5,31	2,201	12,33	
	1280	3,52	2,273	8,14	
	1320	0	2,362	0	
	1350	0	2,371	0	
	1410	0	2,302	0	
ТО-5	900	26,9	1,712	41,63	Темно-серый с мушками
	1200	10,48	1,989	21,92	
	1250	5,15	2,189	11,91	
	1280	3,27	2,275	8,08	
	1320	0	2,368	0	
	1350	0	2,375	0	
	1410	0	2,496	0	
ТО-6	900	27,8	1,616	42,22	Серый с мушками
	1200	11,48	1,984	22,78	
	1250	5,48	2,193	12,04	
	1280	3,75	2,258	8,47	
	1320	0	2,358	0	
	1350	0	2,322	0	
	1410	0	2,296	0	

щью электронного микроскопа на образцах, обожженных в интервале температур 1200–1410 °С. Результаты исследования показали следующее.

Температура обжига 1200 °С. Структура образца неоднородная. Основные элементы структуры: 1 – кварцевые зерна размером от 1,5–2 мкм до 10 и более мкм, 2 – кристаллы муллита размером до 1 мкм, часто игольчатой формы, крупные кристаллы кварца не всегда хорошо различимы, они как бы прикрыты стекловидной фазой. В некоторых участках наблюдаются округлые пузырьки размером до 1 мкм. Возможно, это газово-стекловидные включения.

Между кристаллами кварца расположены нечетко ограниченные участки (8 мкм), заполненные каплеобразными скоплениями непра-

вильной формы. Можно полагать, что они образовались из жидкой фазы, предшествующей кристаллизации муллита из мусковита.

Температура обжига 1250 °С. Структура представлена обломочными зернами кварца (размер от 2 до 10–15 мкм и более) и кристаллами муллита (размер около 1 мкм). Кристаллы муллита сосредоточены в четко ограниченных участках между зернами кварца. Форма кристаллов муллита чешуйчатая и игольчатая.

В каплевидных участках стеклофазы отмечается кристаллизация муллита. Размер кристаллов достигает 10 и более мкм. Кристаллы часто расположены параллельно друг другу. Вероятно, эти участки представляют собой псевдоморфозы по мусковиту. Количество

Таблица 4 – Фазовый состав обожженного фарфорового камня

Температура обжига, °С	Содержание фаз, масс. %	
	муллит	кварц
900	-	67
1200	9	67
1250	9	55
1280	9	50
1320	9	45
1350	9	40
1410	9	32

газово-стекловидных включений между зернами кварца уменьшается.

Температура обжига 1280 °С. Отмечено дальнейшее упорядочение структуры материала. Элементы структуры становятся более отчетливо выраженными, хорошо видны крупные зерна кварца, разделенные между собой участками псевдоморфоз по мусковиту, заполненными кристаллами муллита чешуйчатой формы. Увеличена зона оплавления кварца. Газово-стекловидные включения между зернами кварца носят единичный характер.

Температура обжига 1350 и 1410 °С (рисунок 3). Образцы похожи по структуре. Кристаллические зоны представлены кварцем и муллитом. Очертания зерен кварца округлые, зона оплавления увеличивается до 4–6 мкм. Отмечается рост кристаллов муллита в пределах псевдоморфоз по мусковиту. Кристаллы муллита короткопризматические, часто имеют округлую или почти квадратную форму. Наблюдаются двойниковые кристаллы, как бы разделенные пополам. Размер кристаллов муллита – 0,5–1 мкм.



Рисунок 3 – Микроструктура фарфорового камня, обожженного при температуре 1410 °С. Фотография электронная. Увеличение 9000х

В некоторых кристаллах муллита наблюдаются округлые отверстия размерам около 0,1 мкм.

Сравнивая муллит, образовавшийся в псевдоморфозах по мусковиту, и муллит, образовавшийся при обжиге каолина, можно отметить, что последний характеризуется более крупными призматическими кристаллами, а также более плотной их упаковкой.

Таким образом, при обжиге кварц-мусковитового фарфорового камня до 1410 °С наблюдается растворение кварца с равномерным уменьшением его содержания от 67 до 37 % масс. Пузырьки газово-жидких включений исчезают в интервале 1250–1280 °С. В участках, заполненных мусковитом, при обжиге до 1200 °С происходит ликвация жидкой фазы с образованием двух расплавов. Один из этих расплавов образует матрицу, другой – каплевидные участки. При повышении температуры до 1250 °С в каплевидных участках стеклофазы обнаружена перекристаллизация муллита и рост его кристаллов.

Количество муллита с увеличением температуры обжига не изменяется и составляет 9 %. Теоретически из 22 % мусковита в фарфоровом камне может образоваться только около 11 % муллита. Таким образом, выход муллита от теоретически возможного составляет 82 %. Итак, спекание фарфорового камня начинается при температуре 1150 °С с момента появления усадки и полностью заканчивается при температуре 1280 °С.

В период спекания фарфорового камня происходит интенсивная кристаллизация муллита, кристобалита и растворение зерен кварца. Морфология кристаллов муллита зависит от температуры обжига и участков его образования. Кристаллы муллита, образованные по границам зерен минералов, обладают, как правило, игольчатым габитусом по зернам слюды.

Таблица 5 – Дисперсность фарфорового камня после измельчения в шаровой мельнице

	Время помола, ч					
	До помола	1	2	3	4	5
Остаток на сите 006, масс. %	76,40	52,37	27,39	3,08	1,37	0,59

Из приведенных данных таблицы 5 видно, что наиболее интенсивный помол фарфорового камня происходит в первые три часа измельчения, что связано с особенностями его микроструктуры.

Таким образом, использование фарфоровых камней Учкуртского месторождения в керамическом производстве обеспечит расширение сырьевой базы и позволит отказаться от применения некоторых традиционных видов сырья, сэкономить топливно-энергетические ресурсы и уменьшить износ оборудования.

Перечень использованных источников

Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мадзута С., Коумото К. Керамические материалы. М.: Стройиздат, 1991. 313 с.

Магидович В.И., Финько В.И. Фарфоровые камни. Новые виды неметаллических полезных ископаемых. М.: Наука, 1975. С. 46–61.

Масленникова Г.Н., Жекишева С.Ж., Кудряшова Н.И. Керамическое сырье Центральной Азии. Бишкек, 2002. 232 с.