

Н.Г. ЧУМАЧЕНКО

В.В. ТЮРНИКОВ

ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

POSSIBILITIES OF FORMATION OF FIRM SOLUTIONS AT ROASTING CERAMIC MATERIALS

Приведены результаты анализа диаграмм состояния двойных систем на возможность образования твердых растворов на основе Al_2O_3 и CaO . Многокритериальными методами доказано, что среди трехвалентных катионов наибольшее сходство с глинозёмом по структурным и технологическим параметрам (валентности, размеру катиона, параметрам решетки, типу структуры) наблюдается у Fe_2O_3 . Установлено, что на основе CaO возможно образование твердых растворов с оксидом железа. Такой подход позволил разработать основные технологические параметры получения низкообжиговой керамики и составы, нейтрализующие вредное влияние карбонатных включений за счет образования на поверхности извести оболочек из твердых растворов.

Ключевые слова: твердые растворы, низкотемпературное спекание, искусственные керамические материалы, корректирующие компоненты

Образование твердых растворов относится к твердофазовым процессам. Их возникновение сопровождается упрочнением и происходит при более низких температурах, чем при жидкостном спекании. Это прежде всего относится к системам на основе тугоплавких оксидов.

Анализ двойных алюминатных систем [1] позволил установить, что на основе глинозёма возможно образование твердых растворов (ТР) с Ti_2O_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , FeO , CaO , SiO_2 , MgO , CuO , MnO , Cr_2O_3 , BeO . На рис. 1 показаны температурные и концентрационные области образования таких твердых растворов. Для выбора из перечисленных оксидов наиболее эффективных была проведена их оценка по методу «ПРИНН» (табл. 1) [2]. За оценочные критерии принимались: температура и интервал образования ТР, содержание и дефицитность добавки. Как следу-

Neutralizing harm-ing the influence of carbonate inclusions due to the formation on the surface of the lime shells of solid solutions. The results of the analysis of the state diagrams of binary systems on the formation of solid solutions based on Al_2O_3 and CaO . Multi-criteria methods it is demonstrated that trivalent cations among the greatest affinity with alumina structures-tion and technological parameters (valence, the size of the cation, the lattice parameters, t-PU patterns) observed in Fe_2O_3 . It is established that on the basis of CaO the formation of solid solutions with the iron oxide. This approach allowed the development of basic technological parameters of obtaining nizkogorjyami ceramics and compounds.

Keywords: solid solutions, low-temperature sintering, ceramic materials of artificial, corrective components

ет из табл. 1, по суммарной эффективности, т.е. по минимальной температуре начала образования ТР в широком интервале температур и концентраций, наиболее предпочтительным является оксид железа. Для него характерно образование твердого раствора с 800 до 2000 °С, а максимальное количество внедрённого оксида – 20 %.

Тип твердых растворов определяется следующими факторами: размером ионов, характером строения кристаллической решётки, степенью химической однотипности взаимозаменяющихся атомов и ионов, сохранением условия электронейтральности. Химическая однотипность зависит: от типа химической связи, конфигурации внешних электронных оболочек, величины электроотрицательности.

Для ионных и ионно-ковалентных решёток, к каким относятся решётки глинозёма, различают два

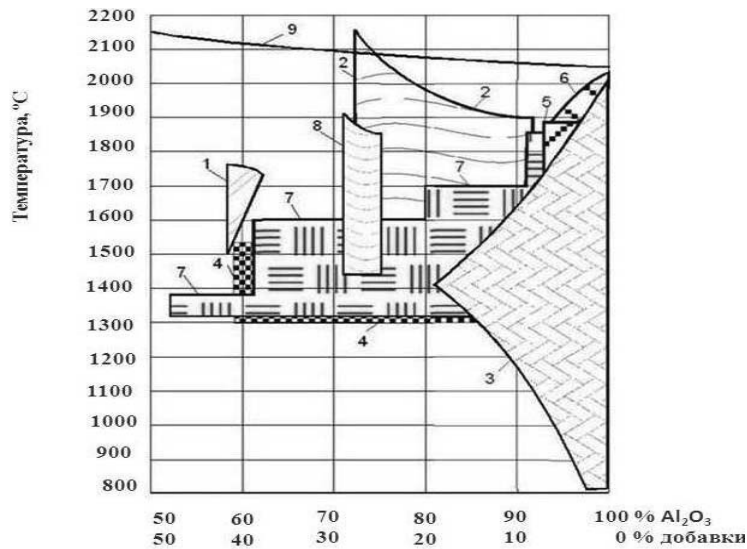


Рис. 1. Твердые растворы в системах $Al_2O_3 - (R_1R_2)O$
 Добавки: 1 – FeO; 2 – MgO; 3 – Fe_2O_3 ; 4 – MnO; 5 – BeO; 6 – TiO_2 ; 7 – CaO; 8 – SiO_2 ; 9 – Cr_2O_3

Таблица 1
 Многокритериальный выбор оптимальной добавки для образования твердых растворов с оксидом алюминия

Вид добавки	Температура, °C		Температурный интервал образования ТР, °C	Содержание добавки, %		Интервал содержания добавки в ТР, %	Дефицитность материала, 0 – дефицитен, 1 – не дефицитен. V_{max}	Эффективность, %
	начала	окончания		минимум	максимум			
	V_{min}	O_{max}		O_{min}	V_{max}			
Fe_2O_3	900	1400	500	0	20	20	1	66,89
FeO	1500	1780	280	35	40	5	1	63,93
CaO	1300	1900	600	0	47	47	1	62,56
SiO_2	1450	1900	450	22	29	7	1	61,91
MgO	1500	2200	700	8	29	21	1	58,38
Cr_2O_3	–	2050	–	0	100	100	0	37,96
CuO	1000	1250	250	0	57	57	0	27,67
MnO	1300	1520	220	0	42	42	0	17,71
TiO_2	1400	2030	630	0	15	15	0	17,39
BeO	1700	1880	180	0	7	7	0	14,38

типа изоморфизма: изо- и гетеровалентный. Очевидно, гетеровалентный изоморфизм – это более сложный и более длительный процесс, так как увеличивается число компонентов. Поэтому при формировании свойств искусственных материалов за короткий промежуток времени (период обжига) следует ориентироваться на изовалентный изоморфизм, который протекает при условиях одинаковой валентности, близости параметров решётки основного и примесного компонентов, близости размеров компонентов.

Одинаковую валентность с ионом алюминия имеют Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} . Характеристики ионных решёток этих элементов приведены в табл. 2. Близость параметров ионных решёток наблюдается у $\gamma - Al_2O_3$ с $\gamma - Fe_2O_3$, а $\alpha - Al_2O_3$ с Ti_2O_3 и Cr_2O_3 . Кроме

этого, $\gamma - Fe_2O_3$ имеет с $\gamma - Al_2O_3$ одинаковый тип структуры – шпинели $MgAl_2O_4$.

В работе [3] изоморфизм классифицируется на три вида: совершенный, ограниченный и несовершенный.

Оценка проводится по коэффициенту степени изоморфизма [2]:

$$K_{и} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} \cdot 100 \%,$$

где r_1 – радиус замещающего катиона Å; r_2 – радиус иона Al^{3+} .

Принято считать изоморфизм совершенным, если $K_{и} = 10-15 \%$; при $K_{и} = 15-25 \%$ взаимодействие протекает неограниченно лишь при высоких темпе-

Таблица 2

Характеристики ионных решёток оксидов

Оксид	Радиус катиона, Å	Параметры решётки, Å				Энергия связи с О, ккал/моль	Сингония	Тип структуры
		a	b	c	c/a			
α -Al ₂ O ₃	0,57	0,5758	–	1,2991	2,720	79-101	Тригональная	α -Al ₂ O ₃
β -Al ₂ O ₃		0,5640	–	2,2650	4,020		Гексогональная	β -Al ₂ O ₃
γ -Al ₂ O ₃		0,7900	–	–	–		Кубическая	MgAl ₂ O ₃
Ti ₂ O ₃	0,65	0,5150	–	1,3610	2,640		Тригональная	α -Al ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃		0,4950	–	1,3665	2,760		Тригональная	α -Al ₂ O ₃
α -Fe ₂ O ₃		0,5430	–	–	–		Тригональная	α -Al ₂ O ₃
γ -Fe ₂ O ₃	0,67	0,8350	–	–	–		Кубическая	MgAl ₂ O ₄
δ -Fe ₂ O ₃		0,5090	–	0,4410			Гексогональная	–
B ₂ O ₃	0,2					119		

ратурах; если $K_{и} = 25-40\%$, то совместимость структур может быть только частичной. Согласно этому критерию изоморфизм Al³⁺ на Ti³⁺, Cr³⁺ и Fe³⁺ является совершенным, а с V³⁺ практически невозможным, так как $K_{и} > 40\%$ (табл. 3).

Лёгкость изоморфного замещения Al³⁺ на Fe³⁺ подтверждает Т.В. Кузнецова [4], так как электроотрицательность Fe³⁺ несколько больше электроотрицательности Al³⁺, а энергия связи Fe – О ниже, чем Al – О. Приведённые данные показывают, что по структурным и технологическим параметрам наиболее эффективной добавкой к γ -Al₂O₃ для образования твёрдых растворов замещения является добавка Fe₂O₃. Однако при практическом использовании следует учесть, что этот процесс протекает очень медленно [5].

В работе [6] доказана возможность образования твёрдого раствора между муллитом и оксидом железа. Ионы Fe³⁺, вследствие относительно большого ионного радиуса, могут входить в октаэдрические позиции, замещая Al³⁺ в муллите.

Анализ двойных алюминатных систем [1] позволил установить, что на основе CaO в температурном диапазоне обжига строительной керамики возможно образование твёрдых растворов с FeO.

Согласно коэффициенту степени изоморфизма, изоморфизм Ca²⁺ на Fe²⁺ является неограни-

ченным (Н) лишь при высоких температурах ($K_{и} = 23,08$ – табл. 4).

На рис. 2 показаны температурные и концентрационные области образования таких твёрдых растворов в системе CaO – FeO.

Приведённые данные показывают, что по структурным и технологическим параметрам наиболее эффективной добавкой к CaO для образования твёрдых растворов замещения является добавка FeO.

Полученные данные были использованы: для проектирования композиционных материалов специального назначения [7, 8] и керамических изделий повышенной прочности и стойкости к истиранию [9] на основе глинозёмистых отходов производств; повышения долговечности керамобетона за счет совмещения термоактивных фаз [10–14]; получения низкообжиговой керамики и составов, нейтрализующих вредное влияние карбонатных включений за счет образования на поверхности извести оболочек из твёрдых растворов [15–17].

Выводы. 1. Определены наиболее важные процессы, активизирующие низкотемпературное спекание и являющиеся основой энергосберегающих технологий. Показано, что активизация возможна за счет целенаправленного создания дефектов и участия во взаимодействии химически активных фаз.

Таблица 3

Характеристики типов изоморфизма иона Al³⁺

Тип изоморфизма	Ион	$K_{и}$, %
Совершенный изоморфизм (С), $K_{и} = 10-15\%$	Ti ³⁺	10,9
	Cr ³⁺	12,3
	Fe ³⁺	14,9
Неограниченное взаимодействие при высоких температурах (Н), $K_{и} = 15-25\%$	–	–
Частичный изоморфизм (Ч), $K_{и} = 25-40\%$	–	–
$K_{и} > 40\%$	V ³⁺	64,9

Характеристика твердых растворов двойных систем

Основа	Замещаемый элемент	K_{II}	Тип изоморфизма
SiO ₂	Ti ⁴⁺	12,28	С
	Be ²⁺	12,82	С
	Cr ³⁺	14,03	С
	Fe ³⁺	17,44	Н
	Mg ²⁺	36,84	Ч
	Fe ²⁺	40,35	Ч
	Al ³⁺	46,15	Ч
Al ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	12,28	С
	Cr ³⁺	14,04	С
	Fe ³⁺	17,54	Н
	Fe ²⁺	40,35	Ч
CaO	Fe ²⁺	23,08	Н

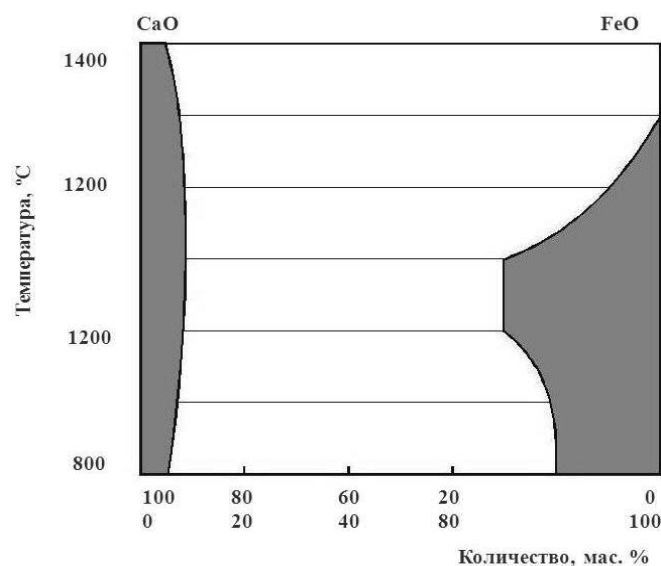


Рис. 2. Твердые растворы в системе CaO – FeO

В процессе спекания источником дефектов становится образование твердых растворов.

2. Теоретически доказано, что для получения на основе глинозема прочного материала, при низких температурах необходимо вводить добавки, обеспечивающие образование твердых растворов с Al₂O₃ в интервале температур химически активного состояния глинозема. Установлены температурные области повышенной и умеренной активности к химическому взаимодействию с другими компонентами. Многокритериальными методами доказано, что среди трехвалентных катионов наибольшее сходство с глиноземом по структурным и технологическим параметрам (валентности, размеру катиона, параметрам решетки, типу структуры) наблюдается у Fe₂O₃.

3. Такой подход позволил разработать основные технологические параметры получения низкообжиговой керамики и составы, нейтрализующие вредное влияние карбонатных включений за счет образования на поверхности извести оболочек из твердых растворов.

4. Установлено, что на основе CaO возможно образование твердых растворов с оксидом железа. В качестве железосодержащей добавки могут быть использованы пиритные огарки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский и др. Л.: Наука, Ленинград. отд., 1970. С. 257–260.

2. Малышев В.В., Пиявский Б.С., Пиявский С.А. Метод принятия решений в условиях многообразия способов учета неопределенности // Известия РАН. Теория и системы управления. 2010. № 1. С. 46-61.

3. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности / под ред. Н.А. Торопова. М.: Стройиздат, 1964. 200 с.

4. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.

5. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.

6. Ковальский Ф.И., Филько А.С. Методические основы разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1991. 200 с.

7. Рябова М.В., Сухов В.Ю., Чумаченко Н.Г. Композиционные материалы специального назначения на основе глиноземистых отходов производств // Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды: Тез. докл. областной 55-й научно-техн. конф. Ч. 1. Самара, 1998. С. 60-61.

8. Рябова М.В., Сухов В.Ю., Чумаченко Н.Г. Перспективы использования отработанных глиноземистых катализаторов в строительных материалах // Современные проблемы строительного материаловедения. Четвёртые академические чтения: материалы Международной научно-техн. конф. Ч. 2. Пенза, 1998. С. 43-44.

9. Патент РФ 2150443. Шихта для изготовления керамических изделий / Чумаченко Н.Г., Рябова М.В., Сухов В.Ю. // Заявка № 99104417. Оpubл. 10.06.2000. Бюл. № 16.

10. Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В. Влияние добавки Fe_2O_3 на свойства жаростойких композиций на основе глиноземистого цемента // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика: материалы 60-й Юбилейной региональной научно-технической конференции по итогам НИР СамГАСА. Ч. 1 / СамГАСА. Самара. 2003. С. 133-134.

11. Чумаченко Г.Г., Тюрников В.В., Кириллов Д.В. Повышение долговечности керамобетона за счет встраивания термоактивных фаз // Труды секции «Строительство» Российской инженерной академии: Прогрессивные технологические и инвестиционные процессы в строительстве / Российская инженерная академия. М., 2003. Вып. 4. Ч. 2. С. 23-33.

12. Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В., Кириллов Д.В. Виды и температурные области активного фазового состава в цементном камне на основе глиноземистых цементов при термообработке // Современные представления об инвестиционных процессах и новые строительные технологии: Труды секции «Строительство» / Рос. инженерная акад. М., 2004. Вып. 5. Ч. 2. С. 68-80.

13. Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В., Кириллов Д.В. К вопросу о фазовых изменениях цементного камня на основе глиноземистых цементов при термообработке // Известия вузов. Строительство. 2004. № 6. С. 25-31.

14. Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В., Кириллов Д.В. Обоснование причин, влияющих на снижение прочности цементного камня на основе глиноземистых цементов при термообработке // Известия вузов. Строительство. 2004. № 7. С. 38-42.

15. Кузьмин В.В. Железосодержащие отходы – эффективные корректирующие добавки для мергелистых глин // Экология и здоровье человека: Труды VII Всероссийского конгресса. Самара, 2001. С. 99-100.

16. Кузьмин В.В. Роль шлифовального шлама в нейтрализации карбонатных включений в керамических шихтах // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика: материалы региональной 59-й научно-технической конференции. Ч. 2 / СамГАСА. Самара, 2002. С. 240-242.

17. Чумаченко Н.Г., Кузьмин В.В. Особенности влияния вида карбонатных включений на «дутикообразование» // Строительные материалы. 2011. № 4. С. 47-49.

Об авторах:

ЧУМАЧЕНКО Наталья Генриховна

доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный архитектурно-строительный университет 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194, тел. (846)242-37-02 E-mail: uvarovang@mail.ru

ТЮРНИКОВ Владимир Викторович

кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный архитектурно-строительный университет 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194, тел. (846)242-37-02 E-mail: sm-samgasa@mail.ru

CHUMACHENKO Natalya

Doctor of Engineering Science, Professor, head of Department of production of building materials, products and construction Samara State University of Architecture and Civil Engineering 443001. Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194, tel. (846)242-37-02 E-mail: uvarovang@mail.ru

TIURNIKOV Vladimir

PhD in Engineering Science, Associate Professor of Department of production of building materials, products and construction Samara State University of Architecture and Civil Engineering 443001. Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194, tel. (846)242-37-02 E-mail: sm-samgasa@mail.ru

Для цитирования: Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В. Возможности образования твердых растворов при обжиге керамических материалов // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2016. №2(23). С. 43-47. DOI: 10.17673/Vestnik.2016.02.9. For citation: Chumachenko N.G., Tiurnikov V.V. Possibilities of formation of firm solutions at roasting ceramic materials // Vestnik SGASU. Town Planning and Architecture. 2016. №2(23). Pp. 43-47. DOI: 10.17673/Vestnik.2016.02.9.