

В зависимости от вида добавок и способов формирования смеси были разделены на серии: серия I – смеси без добавок; серия II – добавка 2 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ для активации синтеза; серия III – добавка 3 % Na_2SiF_6 и кремния, а также жидкого стекла (в процессе сушки образцов происходило взаимодействие жидкого стекла с кремнием, что приводило к газообразованию и вспучиванию образцов).

Формование образцов серии I и II осуществлялось прессованием на гидравлическом прессе. При формировании образцов в качестве связки использовались водный раствор клея КМЦ и раствор поливинилового спирта. Влажность порошка составляла 6–8 %. Сырьевая смесь готовилась сухим способом путем смешения исходных компонентов.

Формование образцов серии III осуществлялось путем смешения исходных компонентов в цилиндрических формах с добавлением в качестве связки и реагента для вспучивания жидкого стекла. После сушки смесь всучивалась и застывала. После извлечения из формы образцы обжигались.

Иницирование реакции СВС-синтеза проводилось в муфельной электрической печи при температуре 700–850 °С. Отмечено, что у образцов серии III взаимодействие начиналось уже при 550 °С, что можно объяснить наличием более легкоплавкого, чем остальные сырьевые компоненты жидкого стекла.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными кристаллическими фазами являются кварц, корунд и кремний. Содержание других фаз определяется исходным составом сырьевой смеси: так при увеличении содержания доломита наблюдается увеличение относительной интенсивности пиков шпиннели и анортита.

После синтеза были определены плотность, пористость и прочностные образцов различных серий (таблица).

Таблица – Значения плотности, пористости, образцов

Номер состава	Пористость $P_{\text{о}}$, %	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Прочность при сжатии, МПа
Серия I	30–43	1413–1600	26–30
Серия II	35–44	1330–1580	22–27
Серия III	57–67	670–930	9–13

Из экспериментальных данных по изучению показателей свойств образцов (плотность, пористость) видно, что наилучшие свойства для теплоизоляционных материалов наблюдаются у образцов серии III, что объясняется влиянием на пористость не только газовыделения при разложении доломита, но и при взаимодействии кремния с жидким стеклом. Теплопроводность образцов, полученных из составов серии III, составляет 0,08–0,180 Вт/(м·К) в интервале температур 25–200 °С.

Таким образом, при проведении исследования показана возможность получения теплоизоляционных материалов в системе $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ с применением метода СВС и химического порообразования.

СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЛИТОК УМЕНЬШЕННОЙ ТОЛЩИНЫ ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН

Позняк А. И.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Спекание строительной керамики, к которой относятся плитки для внутренней облицовки стен, осуществляется преимущественно по жидкофазному механизму, при котором образующейся при обжиге расплав принимает непосредственное участие в формировании структуры керамического черепка и наряду с фазовым составом определяет свойства материала. В настоящее время

необходимость улучшения качественных характеристик изделий, обуславливающих их эксплуатационную надежность, непосредственно связана с разработкой и внедрением ресурсосберегающих технологий их получения. Установлено [1–2], что значительная экономия сырьевых материалов при изготовлении керамических плиток для внутренней облицовки стен достигается путем уменьшения толщины выпускаемых изделий, что стало возможным за счет повышения их механической прочности на стадиях прессования, сушки и обжига при соответствии остальных характеристик (водопоглощение, температурный коэффициент линейного расширения, разнотолщинность) требованиям нормативно-технической документации. Поскольку керамические плитки представляют собой гетерофазный материал, который состоит из твердой (кристаллической), жидкой и газообразной фазы, сочетание и количественное соотношение которых определяет структуру материала и, соответственно, его прочностные характеристики, целью настоящего исследования является изучение способов и механизма повышения механической прочности изделий.

Задачами исследования являются:

- исследование структуры и фазового состава керамических плиток, полученных на основе базового состава, используемого на предприятии ОАО «Березастройматериалы», и выявление основных факторов повышения механической прочности материала;

- выбор модифицирующих добавок, изучение их реологических и термических характеристик;

- исследование влияния добавок на фазовый состав, структуру и свойства керамических плиток для внутренней облицовки стен.

Изготовление образцов изделий осуществлялось методом полусухого прессования. Получение пресс-порошка проводилось путем термического обезвоживания шликера после совместного мокрого помола компонентов массы и шаровой мельнице марки SPEEDY 1 (Италия). Двухступенчатое прессование плиток осуществлялось при максимальном удельном давлении (20 ± 2) МПа, после чего отформованный полуфабрикат поступал на сушку при температуре 150 ± 5 °С и затем обжигался при максимальной температуре (1110 ± 5) °С на поточно-конвейерной линии RKK 250/63 в производственных условиях ОАО «Березастройматериалы».

Физико-химические свойства образцов керамических плиток (водопоглощение, механическая прочность при изгибе, температурный коэффициент линейного расширения) определялись согласно ГОСТ 27180–2001. По величине открытой пористости образцов плиток и водопоглощения оценивали степень их спекания.

Фазовый состав изделий изучался на рентгеновском дифрактометре марки D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Исследование микроструктуры керамических плиток и определение химического состава жидкой фазы, образующейся при обжиге, проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5610 LV JEOL (Япония). Температура спекания исследуемых пород фиксировалась на приборе дифференциально-сканирующего калориметрии марки DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Вязкость образцов измерялась по методу сжатия сплошного стеклянного цилиндра в диапазоне температур 600–1000 °С на вискозиметре марки Orton PPV–1000 фирмы (США), значения вязкости снимались в интервале значений 10^9 – 10^4 Па·с.

Исследование сырьевой композиции (глина легкоплавкая, глина огнеупорная, гранитоидные отсевы, доломит, песок кварцевый, бой плитки), используемой в ОАО «Березастройматериалы», позволили установить, что полученные на ее основе керамические плитки по технологии однократного обжига характеризуются

показателями механической прочности при изгибе, составляющими 18–20 МПа. Причиной недостаточных ее значений для уменьшения толщины является высокая величина открытой пористости, которая составляет 28–30 %. По данным петрографического исследования порядка 40–45 об. % структуры керамического черепка занимают кристаллические образования (плаггиоклаз, кварц и гематит), сцементированные жидкой фазой в количестве примерно 5–7 об. %. Поры являются следствием разложения карбонатных включений, они имеют различную конфигурацию и их количество варьируется в пределах 10–12 об. %.

Таким образом, с целью повышения механической прочности керамических плиток необходимо создать структуру черепка с минимальной величиной пористости, что достигается путем интенсификации процесса спекания, в частности активацией образования реакционноспособной жидкой фазы, которая бы вовлекала в спекание все компоненты сырьевой смеси, формируя плотную структуру керамического изделия.

В качестве добавок в состав массы использованы эффузивные магматические горные породы – базальт и туф, разведанные на территории Республики Беларусь, выбор которых обусловлен химико-минералогическим составом и физическими свойствами пород. Известно [3], что одним из определяющих факторов выбора модификаторов является их реология при температурах, близких к максимальным температурам обжига изделий, что позволит перенести полученные данные на реологию расплава и в дальнейшем на керамическую дисперсную систему в целом. В связи с этим экспериментально определена температура спекания пород и вязкость их расплава, а также изучено изменение химического состава жидкой фазы, образующейся при обжиге керамических масс, содержащих базальт и туф. Химический состав валовых проб пород приведен в таблице 1. В сырьевых композициях гранитоидные отсевы заменялись базальтом и туфом, что обосновывается идентичностью их роли при обжиге керамических масс [4].

Таблица 1 – Химический состав валовых проб гранитоидных отсевок, базальта и туфа

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO
Гранитоидные отсеки	60,5	17,9	5,1	2,0	3,2	2,7	0,7	5,6	2,3
Базальтовый туф	49,8	15,6	1,4	3,7	9,3	0,3	2,1	15,1	2,7
Базальт	50,4	16,1	8,8	3,5	2,4	2,6	1,8	9,7	4,7

Различия химического состава пород обусловили пониженную температуру спекания туфов (1100±5 °С) по сравнению с базальтами (1170±5 °С) и гранитоидными отсеками (1200±5 °С). Совместное использование пород при содержании 7,5 мас. % базальта и 7,5 мас. % туфа, приводит к снижению температуры спекания смеси до 1050±5 °С, что ниже максимальной температуры обжига плиток (1110±5 °С) и будет способствовать формированию повышенного количества расплава при спекании композиций. Результаты исследования вязкости расплава пород показали, что в ряду «гранитоидные отсеки – базальт – туф» отмечается уменьшение ее показателей в интервале значение 10⁹–10⁷ Па·с, что обусловит увеличение подвижности расплава, образующегося при обжиге плиток, и его смачивающей способности.

Комплексным исследованием, включающим электронную микроскопию и петрографию образцов, установлено увеличение количества стекловидного расплава и изменение его химического состава в сторону увеличения содержания легкоплавких оксидов щелочных металлов, оксидов железа и кальция при введении исследуемых

эффузивных пород. Химический состав расплава, образованного при термообработке керамических масс с различным содержанием пород, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Усредненный состав жидкой фазы, образующейся при обжиге сырьевых композиций с различным содержанием базальта и туфа

Содержание сырьевых компонентов в керамической массе, мас. %	Содержание оксидов в образующемся расплаве, мас. %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
29 гранитоидных отсевов	52,5	1,2	22,5	5,0	10,6	6,7	0,8	0,7
14 гранитоидных отсевов + 15 базальта	50,5	1,3	21,9	6,5	10,6	6,3	1,7	1,2
14 гранитоидных отсевов + 7,5 базальта + 7,5 туфа	47,5	1,9	18,9	11,8	10,3	5,2	2,9	1,5

Установлено, что расплав при совместном введении базальта и туфа характеризуется повышенным содержанием оксидов железа и пониженным содержанием тугоплавких оксидов алюминия и кремния. Известно, что при повышении температуры в расплавах увеличивается содержание оксидов железа (II). Присутствие железа в виде ионов Fe⁺², характеризующегося большим координационным числом, вызывает снижение прочности структуры стекла и понижение вязкости жидкой фазы [5], что обуславливает свободное заполнение порового пространства черепка, его уплотнение и повышение прочности готовых изделий.

Установлено, что при введении в сырьевые композиции исследуемых эффузивных магматических пород происходит изменение состава и увеличение количества маловязкой жидкой фазы, образующейся при обжиге, что обуславливает интенсификацию спекания композиций, формирование прочной структуры керамического черепка и обеспечивает возможность снижения материалоемкости плиток путем уменьшения их толщины.

Литература

1. Levitskii, I. A. Researches in the field of producing ceramic tiles of lower material capacity for interior wall facing/ I. A. Levitskii, S. E. Baranceva, A. I. Pozniak // *Engineering Structures and Technologies*. – 2013. – № 5(1). – P. 1–10.
2. Левицкий, И. А. Пути снижения материалоемкости керамических плиток для внутренней облицовки стен / И. А. Левицкий, А. И. Позняк, С. Е. Баранцева // *Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тезисы докладов IV Междунар. конф. Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, Москва, 24–25 октября 2012 г.: в 2 т. / РХТУ им. Д. И. Менделеева, ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН; редкол.: А. Ю. Цивадзе [и др.]. – М., 2012. – Т. 1. – С. 222–224.*
3. Никифорова, Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности / Э. М. Никифорова. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. – 108 с.
4. Poznyak, A. I. Basaltic and granitic rocks as components of ceramic mixes for interior wall tiles / A. I. Poznyak, I. A. Levitskii, S. E. Barantseva // *Glass and Ceramics*. – 2012. – Vol. 69, No. 7–8. – P. 262–266.
5. Безбородов, М. А. Вязкость силикатных стекол / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника. – 1975. – 163 с.