

- P_2O_5 является сочетание следующих оксидов: Al_2O_3 (4), MgO (6), ZrO_2 (3), TiO_2 (2), CaF_2 (5), обеспечивающее получение стеклокерамики со значительным содержанием фосфата кальция и фторапатита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manufacture of calciumphosphate bioactive ceramics and glasses: Geros R.Z. Ce//Interceram. - 1989. - V.38. - N2. - P.22-23.
2. Глинска И.В. Исследования получения стеклокристаллических флогонитовых материалов//Известия АН ПНР. -1988. -N119. - С.239-252.
3. А.с. N 03 3500287, ФРГ, МКИ 4 С 03 С 10/04. Бесщелочная биосовместимая стеклокерамика, 1989.
4. Патент 63-260839, Япония, МКИ С-03 С 10/02. Фосфатная стеклокерамика для зубных материалов, 1990.
5. Silica-phosphate bioactive glass-ceramics: Nakajima Klichii, Kasuga Toshihiro//J.Ceram.Soc.Jap.Int.Ed.-1991. V.38. -N6. -P.2256-2272.
6. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. - Мн.: Наука і тэхніка, 1992.
7. Силич Л.М.; Бобкова Н.М. Синтез и исследование бесщелочных стеклокристаллических материалов с двумя двухвалентными катионами. Мн, 1988. Деп. в Изв. АН БССР 15.09.88, N 6993-B88.

УДК 666.641

Е.М.Дятлова, доцент;
Г.Я.Миненкова, ст.н.сотр.;
Т.И.Михальская, аспирант

КЕРАМИЧЕСКИЕ ОБЛИЦОВОЧНЫЕ ПЛИТКИ ИЗ БЕЛОРУССКОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

The results of investigation of low-shrinking tiles production on basis low-melting clays and other mineral raw materials of Byelorusssia with using of waste products are reported and discussed.

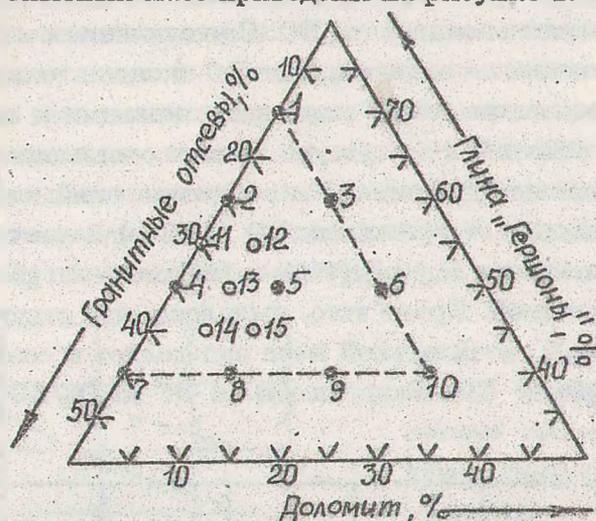
Вопросами использования местного сырья, разных видов отходов в настоящее время уделяется большое внимание. Это вызвано как нехваткой сырьевых ресурсов, так и значительным удорожанием самого сырья, его транспортировки, необходимостью решения вопросов охраны окружающей среды.

Многие отечественные и зарубежные керамические заводы используют местные легкоплавкие глины, но с добавками высокока-

чественных импортируемых глин и дефицитных плавней при производстве облицовочных плиток.

Задача настоящего исследования - разработка керамических масс для плиток внутренней облицовки из сырья Республики Беларусь с использованием отходов производства. Для решения поставленной задачи нами исследовалась система Глина "Гершоны" - Доломит - Гранитные отсевы. Минералогический состав глины "Гершоны" представлен гидрослюдой с примесями каолинита и кварца. В качестве плавня использовались гранитные отсевы - отходы горно-перерабатывающей промышленности (карьер "Микашевичи"). Использование в системе доломита должно способствовать снижению коэффициента усадки плиток. Для улучшения обжиговых свойств масс нами вводилась постоянная добавка (15%, здесь и далее мас.дол.%) полукислой высокопластичной монтмориллонитовой глины "Городное". Месторождения всех видов используемого сырья находятся в Брестской области.

Составы опытных масс приведены на рисунке 1.



Постоянная добавка глины "Городное" - 15%

Рис.1. Область изученных составов керамических масс

Подготовка масс проводилась традиционным способом по шликерной технологии. Двухступенчатое прессование плиток осуществляли из порошков влажностью 7-8%. Максимальное давление прессования - 22-24 МПа. Отпрессованные плитки обжигали при 950, 1000 и 1050°C.

Все опробованные образцы показали низкую усадку - от 0 до 0,4%. Бездоломитовые массы спекаются лучше, значения водопоглощения (V) у них не превышали 17%, а кажущаяся пористость (Π_k) - 32%. Массы с 10% доломита имеют более высокое V - до 20%. Плитки же, содержащие более 10% доломита, имели V до 25,5% и неудовлетворительный внешний вид. Наилучшие свойства показали составы 4 и 7. Последний содержит значительное количество гранитных отсеков, что увеличит время помола массы. Поэтому с целью выбора оптимального состава дополнительно исследовалась более узкая область системы, примыкающая к составу 4 (NN 11-15). Значения V плиток из этих масс, обожженных при 1000°C , составляют от 16,5 (N11) до 20% (N15). В качестве оптимального нами выбран доломит-содержащий состав 12, обеспечивающий получение плиток с невысоким V (до 18%) и стабильно низкой усадкой, близкой к нулю. Влажностное расширение (V_p) плиток составляет 0,03-0,05%, что согласуется с данными авторов [1]. Прочность на изгиб ($R_{изг}$) всех образцов - 16,5 МПа и выше.

Установлено, что на V керамических материалов определяющее влияние оказывают оксиды типа RO . С увеличением их содержания V возрастает, что вполне закономерно. RO -оксиды, входящие в состав таких масс в основном в виде карбонатов кальция и магния, при относительно невысокой температуре обжига оказывают преимущественно разрыхляющее действие. Так, керамический материал состава 10 с максимальным содержанием RO (27,2%) характеризуется наибольшими значениями Π_k и V (41% и 25% соответственно) среди исследованных составов. Кроме того, выявлено, что структуру материала, его свойства в значительной мере определяет и соотношение в составе масс Al_2O_3 и RO . Зависимость V от Al_2O_3/RO приведена на рис. 2.

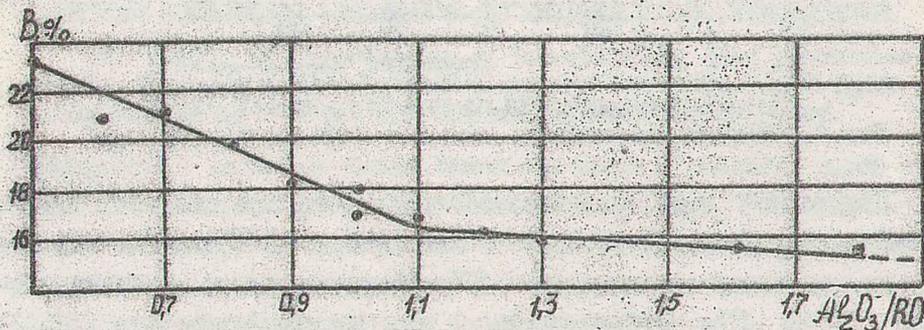


Рис. 2. Зависимость V от отношения Al_2O_3/RO

Перегиб на кривой в точке, где Al_2O_3/RO составляет примерно 1, свидетельствует, что с изменением этого соотношения в структуре материала происходят превращения, вызывающие изменение свойств, а именно В. В составах масс из области, где $Al_2O_3/RO > 1$, RO-оксиды преимущественно способствуют образованию алюмосиликатных эвтектик, спеканию материала. В составах же с избытком RO последний образует кристаллические алюмосиликаты кальция, что подтверждается результатами РФА. При этом структура материала разрушается за счет газовой фазы при неизменном его объеме. Возрастают Π_k и В плиток.

Изучалась также возможность использования в плиточных массах ваграночного шлака Минского тракторного завода. Гранулированный ваграночный шлак МТЗ обладает стеклообразной рентгеноаморфной структурой. Химический состав его включает: SiO_2 - 45,66; Al_2O_3 - 9,2; Fe_2O_3 - 10,1; TiO_2 - 0,48; CaO - 25,76; MgO - 4,4; SO_3 - 0,61; Na_2O - 0,39; K_2O - 0,4; п.п.п. - 2,47%. Высокое содержание RO, а также Fe_2O_3 , стеклообразная структура шлака должны способствовать образованию при нагревании глинисто-шлаковых композиций легкоплавких эвтектических соединений, улучшая спекание масс [2].

Добавление шлака в плиточную массу оптимального состава осуществлялось как взамен гранитных отсеков в количестве 5, 10, 15 и 20%, так и взамен доломита в количестве 2,5 и 5%. Опробованные добавки не оказывают заметного влияния на У, в большинстве случаев она остается близка к нулю. Влияние добавок ваграночного шлака на В и Π_k опытных масс иллюстрирует рис.3.

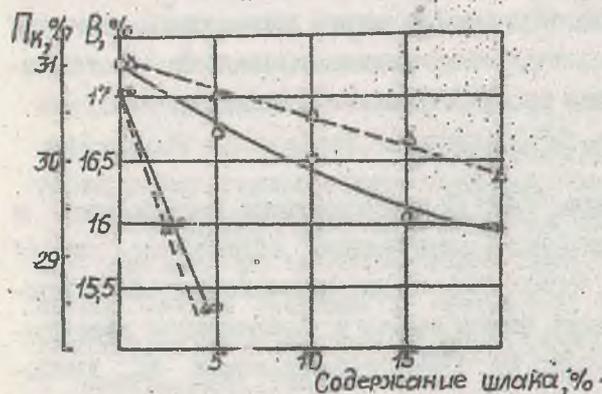


Рис.3. Влияние добавок шлака на В и Π_k плиток: 1,2 - взамен гранитных отсеков; 3,4 - взамен доломита.

Из рисунка видно что на В и Π_k небольшие добавки шлака, введенные взамен гранитных отсеков, оказывают незначительное положительное влияние. При введении 20% шлака В снижается на 2,3%, а Π_k - всего на 1,2%. Значительно большее влияние на спекание оказывают добавки шлака, введенные взамен доломита. При содержании

шлака всего 5%, но введенного взамен доломита, В материала снижается до 15,3%. Несколько увеличивается У изделий (до 0,4%). На B_p и $R_{\text{нвт}}$ небольшие добавки шлака существенного влияния не оказывают.

Исследования поведения исходной массы и массы с максимальным содержанием шлака при нагревании методами ДТА и РФА показали идентичность фазовых превращений, но во второй массе они происходят несколько интенсивнее. Это свидетельствует о том, что ваграночный шлак МТЗ (10-15%) в составе плиточных масс на основе легкоплавких красножгущихся глин оказывает положительное влияние на спекание и может быть использован в производстве облицовочных плиток. При этом основные показатели материала не снижаются.

Таким образом, для производства малоусадочных облицовочных плиток может применяться белорусское минеральное сырье. При этом в составах масс должно использоваться сочетание двух или более глин разного минералогического состава. Введение небольшого количества доломита способствует получению безусадочных плиток. В качестве плавня можно использовать гранотсевы, а также ваграночный шлак МТЗ.

При этом получение качественной продукции обеспечивается при соблюдении ряда условий. Прессование плиток должно производиться при давлении не ниже 22-25 МПа. Температура обжига не должна быть ниже 1000°C. Соотношение Al_2O_3 и RO в составах масс должно быть не менее 0,9-1,0. При соблюдении указанных условий обеспечивается рациональное сочетание кристаллической и стекловидной фаз, получение плиток с требуемыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коркин В.И., Солнышкина Т.Н. О влажностном расширении и цекоустойчивости плиток для внутренней облицовки стен// Исследования в области интенсификации технологических процессов, использования новых видов сырья и расширения ассортимента керамических изделий: Тр.НИИстройкерамика. -М., 1982.- С.103-108.
2. Черняк Л.П., Трубачев В.И., Пашный В.С. Использование доменного шлака в керамических массах//Стекло и керамика. - 1981. -N10. -С.17-19.