

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧНЫХ ИЗРАЗЦОВ

И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич

Белорусский государственный технологический университет

Керамические изразцы (кафель) применяют для облицовки каминов, печей отопления, а также для облицовки и художественного оформления внутренних помещений. Различают прямые, угловые, карнизные, цокольные, обрамляющие устье печей и другие изразцы.

Одно из важнейших условий производства изразцов — обеспечение высокой пористости масс при одновременном качественном глазурном покрытии лицевой поверхности. Изразцы должны быть термостойкими и выдерживать перепад температур 200–20°C. Водопоглощение черепка изделий составляет не менее 8%.

Изделия отличаются значительной толщиной, на их обратной стороне имеется открытая коробка — румпа для крепления изразца к кладке. Поэтому для предупреждения брака изделий, главным образом при сушке, используемые массы должны соответствовать определенным требованиям.

В настоящее время изразцы изготавливают, как правило, на основе местных полиминеральных глин с добавкой 20–40% огнеупорных высокопластичных глин, каолина, а также огнеупорного шамотного лома.

Цель настоящей работы — усовершенствование составов масс для производства печных изразцов на основе сырьевых материалов Республики Беларусь и улучшение их эксплуатационных свойств (повышение термостойкости и пористости, снижение теплопроводности). Состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

При синтезе красножгущихся масс выбраны легкоплавкие неспекающиеся карбонатные глины месторождений “Лукомль” (Витебская обл.) и “Гайдуковка” (Минская обл.). Они относятся к умеренно пластичным глинам с высоким содержанием красящих окси-

дов, среднечувствительным к сушке. Их минералогический состав представлен каолинитом, гидрослюдой, монтмориллонитом. Примесными минералами являются кварц, кальцит, полевои шпат, гетит, гидрогетит. Сырье бурно вскипает при воздействии соляной кислоты и относится к дисперсному с высоким содержанием включений.

Для синтеза беложгущихся масс применен обогащенный каолин месторождения “Ситница” (Брестская обл.). Его минералогический состав представлен каолинитом, присутствуют следы кварца, реже — иллит и анортит. Это среднепластичное сырье, его огнеупорность составляет 1650–1750°C. Более подробные характеристики каолина были приведены ранее [1].

Острожанский бентонит (Гомельская обл.) относится к полукислому сырью с высоким содержанием красящих оксидов. Глинистым минералом является монтмориллонит, присутствуют примеси кварца, известняка, песчаника и полевого шпата. Число пластичности бентонита 18–28, огнеупорность 1320–1410°C, бентонитовое число 13–28.

Исследованы красножгущиеся массы (серия М) следующего состава (%; здесь и далее массовое содержание): 40–50 глины месторождения “Гайдуковка”, 30–55 глины месторождения “Лукомль”, 5–20 мела или доломита. Беложгущиеся массы (серия К) содержали (%): 70–85 обогащенного каолина месторождения “Ситница”, 5–15 острожанского бентонита, 5–20 мела или доломита.

Опытные массы готовили шликерным методом. Помол вели до остатка 1,5–2,0% на сетке № 0063К. Литейный шликер беложгущихся масс имел влажность 38–42%, красножгущихся — 45–48%. Для разжиже-

Таблица 1

Сырьевой материал	Массовое содержание, %										свободного кварца	частиц размером менее 0,001 мм	гумусовых веществ
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.				
Глина месторождения “Гайдуковка”	56,70	12,28	0,55	4,13	8,59	2,78	0,46	3,05	12,10	49,44	31,60	0,58	
Глина месторождения “Лукомль”	55,20	14,10	0,99	7,50	5,60	3,10	2,27	2,23	9,00	25,70	78,70	0,63	
Обогащенный каолин месторождения “Ситница”*	49,20	33,40	0,78	1,70	0,30	—	0,27	2,25	11,78	12,30	17,80	0,57	
Острожанский бентонит**	65,20	17,20	0,50	5,10	1,10	1,20	0,15	1,15	8,30	7,30	54,50	0,39	
Доломит месторождения “Руба”	3,48	1,59	—	0,30	29,36	20,37	—	—	41,43	0,30	0,20	0,09	
Березовский мел	2,29	0,30	0,99	0,15	53,46	1,90	—	—	42,41	1,80	0,30	0,14	

\* Содержит также (%): 0,30 MnO, 0,05 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,24 SO<sub>3</sub>.

\*\* Кроме того, в состав входят (%): 0,03 MnO, 0,06 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,01 SO<sub>3</sub>.

ния шликеров применяли комплексный электролит, содержащий (% сверх 100%): 0,08 жидкого стекла, 0,2 кальцинированной соды, 0,1 углещелочного реагента. Шликер обезвоживали до влажности массы 18–21%.

Для формования образцов изделий использовали пластическое прессование на гидравлическом прессе и ручную набивку в гипсовую форму, после чего изделия подвяливали и высушивали до остаточной влажности не более 1% при медленном подъеме температуры. При формовании методом шликерного литья продолжительность набора черепка составляла 3–3,5 ч. Образцы обжигали в электрической печи при температуре 900, 950 и 1000°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Исследование масс методом термического анализа показало, что удаление структурной воды происходит в интервале температур 70–250°C с потерей массы 2,7–5,4%. При 300–550°C выгорают органические примеси, что сопровождается небольшими экзотермическими эффектами.

Эндоэффекты значительной интенсивности наблюдаются в интервале температур 515–650°C и связаны

с разложением каолинита. Потери массы составляют 2,0–3,2% у образцов из масс серии М и 5,3–6,0% — серии К. При 570–575°C отмечается небольшой эндоэффект, обусловленный превращением  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>. Температурный интервал 600–790°C для масс, содержащих доломит, характеризуется эндоэффектом, вызванным диссоциацией доломита на MgO, CO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub>, с потерей массы 1,6–4,9%. Эндоэффект при 770–820°C обусловлен диссоциацией CaCO<sub>3</sub>, мела и доломита, потери массы находятся в пределах 7,2–10,0%.

Экзотермические эффекты для обоих типов масс отмечаются в интервале температур 820–890 и 900–940°C и связаны с образованием новых кристаллических фаз.

Характеристики масс и физико-механические свойства образцов при использовании пластического метода прессования приведены в табл. 2, а зависимость свойств масс серии М от состава — на рис. 1.

Установлено, что общая усадка образцов из массы серии М составляет 7,8–12,06%, а из массы серии К — 8,0–12,06% и определяется в основном содержанием карбонатных составляющих и бентонита. Мел и доломит влияют на процесс усадки практически одинаково, отощая массы. Что же касается масс серии К, то усадка значительно возрастает по мере повышения количества бентонита в шихте свыше 10%.

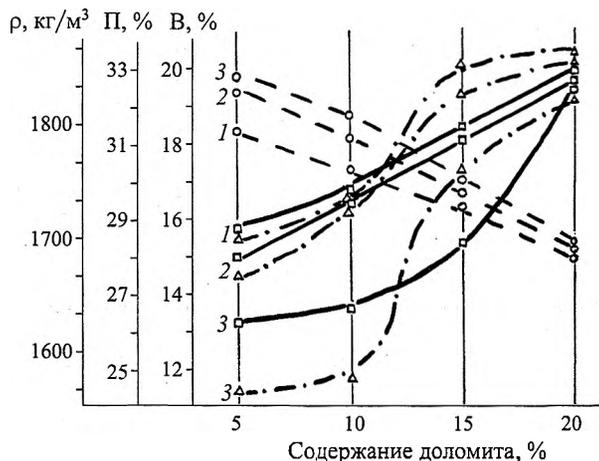
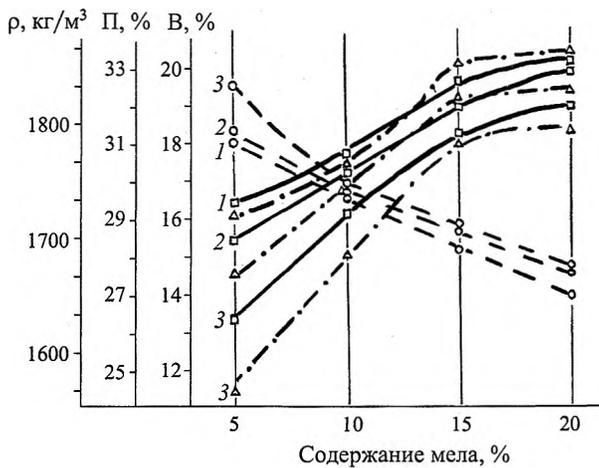
Водопоглощение образцов с увеличением температуры обжига снижается. Так, у образцов из масс серии М при температуре обжига 900°C оно составляет 16,4–21,87%, затем уменьшается до 15,07–20,6% при 950°C и при 1000°C составляет 12,96–18,25%. У образцов из масс серии К водопоглощение несколько выше: при 900°C — 17,7–21,89%, при 950°C — 16,5–21,43%, а при 1000°C — 14,0–19,23%.

Анализ химического состава масс показал, что они различаются как количеством, так и соотношением оксидов, наиболее существенно влияющих на процесс спекания. Так, сумма RO + R<sub>2</sub>O + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O; RO = CaO + MgO) в массах серии М равна 24,29–31,31%, а в массах серии К она ниже почти втрое и составляет 8,22–14,98%. Соотношение RO : R<sub>2</sub>O в массах серии М находится в пределах 2,5–6,5, а в массах серии К — 1,23–4,48.

Известно, что интенсификация спекания при шихтовании глин объясняется изменением химико-минералогического состава и дисперсности шихты. В массах серии М общее со-

Таблица 2

Показатель	Масса серии	
	М	К
Содержание, %		
глинистой фракции (частиц размером менее 0,001 мм)	35,44–44,00	16,90–26,35
свободного кварца	26,05–31,79	9,71–12,05
Отношение глинистой фракции к свободному кварцу	0,65–0,89	—
Содержание оксидов и их соотношение:		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	0,23–0,26	0,59–0,68
RO + R <sub>2</sub> O + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,29–31,31	8,22–14,98
RO : R <sub>2</sub> O	2,50–6,53	1,23–4,48
Водопоглощение образцов, %, обожженных при температуре:		
950°C	15,04–20,62	16,50–21,43
1000°C	12,96–18,25	14,0–19,23
Кажущаяся плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , обожженных при температуре:		
950°C	1660–1830	1660–1780
1000°C	1720–1850	1680–1850
Открытая пористость, %, образцов, обожженных при температуре:		
950°C	25,50–32,70	29,37–33,30
1000°C	24,50–32,50	25,90–32,86
ТКЛР образцов, 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> , обожженных при температуре:		
950°C	68,4–70,7	44,2–48,9
1000°C	71,6–74,4	46,3–49,2
Оптимальные составы масс, %:		
глина месторождения "Лукомль"	35–45	—
глина месторождения "Гайдуковка"	45–50	—
каолин месторождения "Ситница"	—	70–80
острожанский бентонит	—	10–15
мел	10–15	10–15
Цвет черепка	Охристо-красный	Розово-белый

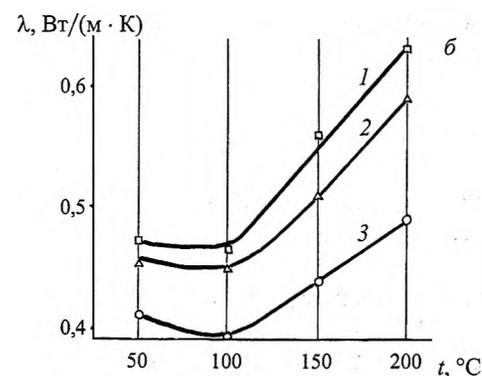
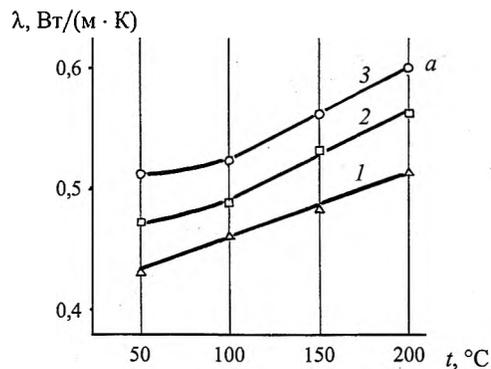


**Рис. 1.** Зависимость водопоглощения  $V$  (сплошные кривые), кажущейся плотности  $\rho$  (пунктирные кривые) и пористости  $\Pi$  (штрихпунктирные кривые) образцов из масс серии М от содержания мела и доломита  
1 — температура обжига 900°C; 2 — 950°C; 3 — 1000°C

держание глинистой составляющей (частиц размером менее 0,001 мм) равно 35,4 – 44,0%, у масс серии К оно значительно ниже — 16,9 – 26,4%. Вместе с тем содержание свободного кварца различно: в массах серии М оно составляет 26,05 – 31,8%, а в массах серии К — 9,7 – 12,0%. При этом отношение глинистой составляющей к свободному кварцу равно соответственно 0,65 – 0,89 и 0,12 – 0,61.

Таким образом, более интенсивный процесс спекания масс серии М обусловлен повышенным содержанием оксидов  $RO + R_2O + Fe_2O_3$ , а также глинистой составляющей и преобладанием ее роли по сравнению со свободным кварцем. Это также подтверждает, что массы на основе каолинито-монтмориллонито-гидро-слюдистой составляющей спекаются интенсивнее каолинито-монтмориллонитовой, на что указывали другие авторы [2 – 4].

Кажущаяся плотность масс обеих серий различается незначительно и находится в пределах 1650 – 1850 кг/м<sup>3</sup>. Открытая пористость образцов из масс серии М при оптимальной температуре обжига составляет 25,5 – 32,7%, а из масс серии К — 29,37 – 33,3%.



**Рис. 2.** Зависимость теплопроводности  $\lambda$  от температуры  $t$  нагрева образцов  
а — масса серии М с содержанием 5% (1), 15% (2) и 20% (3) доломита; б — масса серии К с содержанием 10% мела и 5% (1), 10% (2) и 15% (3) бентонита

Водопоглощение и открытая пористость образцов, содержащих мел, выше, чем у образцов с доломитом. Разница находится в пределах 1,3 – 1,9% и возрастает с увеличением количества мела. Это можно объяснить более значительным влиянием катиона  $Mg^{2+}$  на улучшение процесса спекания по сравнению с  $Ca^{2+}$ .

Установлено, что в массах на основе карбонатных полиминеральных глин CaO должно содержаться не менее 10%, а соотношение  $RO : R_2O$  — находиться в пределах 3 – 6. В массах на основе каолинито-монтмориллонитовой составляющей CaO должно быть не менее 5%, а соотношение  $RO : R_2O$  — 1,5 – 4. В этом случае водопоглощение образцов достигает 18 – 21% при оптимальной температуре обжига 950 – 1000°C с выдержкой не менее 1 ч. При этом обеспечиваются высокие эксплуатационные показатели, прежде всего теплопроводность.

Теплопроводность образцов зависит от их пористости и увеличивается с повышением температуры обжига (рис. 2). Так, у образцов из масс серии М плотностью 1710 кг/м<sup>3</sup> теплопроводность составляет 0,512 Вт/(м·К), а при плотности 1806 кг/м<sup>3</sup> — 0,60 Вт/(м·К).

Исследования изменения свойств образцов, изготовленных пластическим формованием и шликерным литьем, показали, что в интервале температур до 900 – 950°C начальная пористость обусловлена низкотемпературными твердофазовыми реакциями, протекающими в местах контакта частиц и приводящими только к

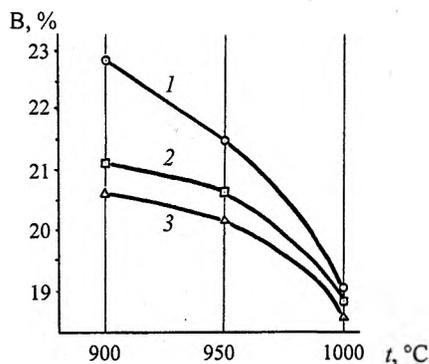


Рис. 3. Зависимость водопоглощения В от температуры  $t$  обжига образцов из масс серии К, отформованных шликерным литьем (1), пластическим прессованием (2) и ручной набивкой (3)

упрочнению материала. При температуре выше  $950^{\circ}\text{C}$  структура материала определяется процессами, происходящими с участием жидкой фазы. Интенсификация этих процессов приводит к выравниванию водопоглощения изделий (рис. 3).

ТКЛР образцов из масс серии М находится в пределах  $(66,4 \dots 74,7) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  и несколько ниже у образцов из масс серии К —  $(48,3 \dots 51,5) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . ТКЛР возрастает с повышением температуры обжига вследствие изменения фазового состава образцов, а также увеличения доли стекловидной фазы и изменения ее состава.

Рентгенофазовым анализом установлено, что фазовый состав исследуемых масс значительно различается (рис. 4). Так, массы серии М с добавками доломита содержат геленит,  $\alpha$ -кварц, анортит и диопсид. При добавках мела в этой же серии масс регистрируется наличие анортита, геленита,  $\beta$ -волластонита,  $\alpha$ -кварца и шпинели.

У масс серии К кристаллическими фазами являются  $\alpha$ -кварц, анортит и небольшое количество диопсида в случае добавок в шихту доломита и только  $\alpha$ -кварц при введении мела. Количество таких образований несколько меньше, чем у масс серии М. Этим объясняется значительное различие ТКЛР и некоторых других свойств образцов изделий.

Электронно-микроскопическими исследованиями обнаружена близость структуры материалов.

Образцы из масс серии М имеют более четкое кристаллическое строение. Преобладают кристаллы призматической формы с размером по длине  $0,7 - 2$  мкм, в поперечнике —  $0,2 - 0,6$  мкм. С повышением температуры термообработки размер кристаллов заметно уменьшается. Присутствуют поры, близкие к округлым, которые с увеличением температуры термообработки становятся вытянутыми и более разветвленными. Размер преобладающих пор  $0,2 - 0,6$  мкм.

У образцов из масс серии К количество кристаллических образований значительно меньше, преобладают кристаллы призматической формы размером по длине

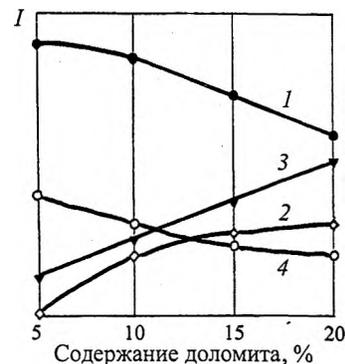
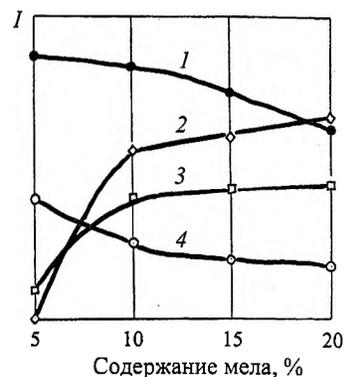


Рис. 4. Зависимость фазового состава образцов из массы серии М от содержания мела и доломита

1 —  $\alpha$ -кварц; 2 — геленит; 3 — диопсид; 4 — анортит

$0,8 - 2,7$  мкм, в поперечнике —  $0,3 - 0,8$  мкм, конфигурация пор аналогична описанной. Характер пор у образцов из масс данной серии меньше изменяется с повышением температуры термообработки.

При глазуровании образцов циркониевыми малоборными глазурами [5] термостойкость изделий составляет  $480^{\circ}\text{C}$ , и они имеют хороший внешний вид.

В результате проведенных исследований усовершенствованы составы масс за счет использования глинистого сырья различного минералогического состава и добавок карбонатных соединений. Полученные образцы изделий отличаются повышенными термостойкостью и пористостью, пониженной теплопроводностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексное исследование белорусских каолинов как сырья для керамической промышленности / И. А. Левицкий, Е. М. Дятлова, Г. Я. Миненкова, П. З. Хомич // Стекло и керамика. — 1995. — № 11–12. — С. 17–21.
2. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.
3. Черняк Л. П., Гонтмахер В. Е. Минералогический состав и спекание глинистых систем // Стекло и керамика. — 1980. — № 5. — С. 22–23.
4. Даценко Б. М., Мороз Б. И., Круглицкий Н. Н. Свойства керамики в системе каолинит — гидрослюда — монтмориллонит // Стекло и керамика. — 1981. — № 9. — С. 19–21.
5. Левицкий И. А., Бобкова Н. М., Гайлевич С. А. Легкоплавкие глазури с пониженным содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  // Стекло и керамика. — 1985. — № 9. — С. 17–21.