

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ГЛАЗУРНЫХ ФРИТТ

Ю. С. Радченко, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

В последнее время в керамической промышленности большое внимание уделяется вовлечению в производство недефицитного природного сырья и разнообразных отходов промышленности. В ряде случаев качество материалов, полученных на основе данного сырья, превосходит качество материалов, изготовленных из синтетических дорогостоящих продуктов. К такому виду сырья можно отнести горные породы основного состава — метадиабазы [1, 2], для которых характерно повышенное содержание красящих оксидов железа и наличие оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, что обуславливает возможность создания на их основе бесpigментных цветных глазурей широкой цветовой гаммы. Кроме того, их широкая распространенность в природе, благоприятные условия залегания и невысокая стоимость создают предпосылки для синтеза экономически выгодных глазурных покрытий широкого диапазона составов, свойств и назначений.

Вопрос синтеза цветных глазурей на основе природного магматического сырья систематически не изучен, отсутствует теоретический анализ фазообразования в железосодержащих силикатных системах (начиная от твердофазовых реакций в шихтах и кончая структурными превращениями в расплаве и формирующемся глазурном покрытии). Характер и степень завершенности протекания процессов силикато- и стеклообразования в стекольной шихте в значительной мере определяют свойства и фазовый состав глазурей, а также температуру их фриттования и наплавления. Известно [3], что процессы стеклообразования в железосодержащих составах происходят при более низких температурах вследствие меньшей силы связи Fe – O,

чем Si – O, вхождения Fe_2O_3 в структурную сетку стекла в виде тетраэдров $[FeO_4]^{2-}$ и модифицирующей роли двухвалентного иона железа. Кроме того, высказывается мнение [4] о сохранении появившихся в результате процессов силикатообразования кристаллических фаз в расплаве и стекле в виде структурных группировок, что способствует снижению температуры и повышению интенсивности выделения соответствующих фаз в глазурном покрытии.

В связи с этим исследование процессов силикато- и стеклообразования в железосодержащих шихтах представляет определенный интерес. С целью установления особенностей протекания данных процессов при использовании в составе шихты метадиабаза параллельно проведено исследование с модельными шихтами на основе технического сырья — оксидов и карбонатов. Составы исследуемых шихт и химические составы стекол приведены в табл. 1 и 2.

Исследование выполняли комплексным методом, включающим дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, а также ИК-спектроскопию.

ДТА шихт показал наличие трех эндозффектов в области температур 640 – 840°C, который обычно связывают с разложением карбонатов, реакциями силикатообразования и плавлением ряда эвтектик. Для метадиабазсодержащих шихт первые два из них менее интенсивны, а последний, обусловленный реакцией взаимодействия свободной соды и кремнезема и появлением жидкой фазы, проявляет явную тенденцию к смещению в область более низких температур (760 – 780°C). Это можно объяснить тем, что при использовании метадиабаза в состав шихты вводятся природные силикаты, образование которых в модельной шихте требует определенных затрат теплоты. Есть основания считать также, что при введении природных силикатов появление эвтектик происходит значительно легче, в результате чего суммарные затраты теплоты при варке фритт снижаются. Кроме того, применение горных пород, содержащих силикатные и алюминатные соединения, в которых ион железа находится преимущественно в двухвалентном состоянии,

Таблица 1

Шихта	Массовое содержание, %				
	мета- диабаза	кварцевого песка	борной кислоты	кальцини- рованной соды	природного мела
6.1	45,90	15,15	65,00	12,83	—
12.2	68,85	12,63	10,00	17,10	8,90

Таблица 2

Стекло	Массовое содержание, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃
6.1	35,54	0,54	8,20	2,54	2,43	0,07	1,94	3,90	11,56	0,77	32,50
12.2	47,24	0,81	12,21	3,81	3,64	0,11	2,88	10,82	12,33	1,15	5,00

способствует устранению интенсивного пенообразования на стадии варки [5], что наблюдалось и в наших исследованиях.

Фазовый состав продуктов термообработки шихт в интервале температур 700–1200°C исследовали на дифрактометре ДРОН-3 (FeK_α -излучение).

При температуре 700°C на дифрактограмме модельной шихты 6.1 (рис. 1) ярко выражены дифракционные максимумы, принадлежащие кварцу и гематиту. Фиксируется наличие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о неполном вступлении оксида алюминия во взаимодействие при данной температуре термообработки. Идентифицируется шпинель — магнезиоферрит MgFe_2O_4 , образование которой обусловлено появлением на ранних стадиях термообработки MgO вследствие разложения углекислого магния и его взаимодействием с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При указанной температуре в продуктах термообработки шихты обнаружены два тройных соединения. Это кальциево-железистый силикат, в структуре которого произошло изоморфное замещение части ионов Fe^{3+} и Si^{4+} ионами титана с образованием скорломита $\text{Ca}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_2(\text{Si}, \text{Ti})_3\text{O}_{12}$, и пироксеновый силикат состава эгирин-авгит $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$.

С повышением температуры термообработки до 800°C наблюдается уменьшение пиков, принадлежащих $\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MgFe_2O_4 , что говорит о переходе данных фаз в расплав. Судя по формам пиков, фазы скорломита и эгирин-авгита отсутствуют, т.е. эти фазы являются промежуточными продуктами взаимодействия компонентов шихты.

При температуре 900°C продолжается переход $\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MgFe_2O_4 в расплав. При температуре 1000°C на дифрактограмме фиксируются остаточные рефлексы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MgFe_2O_4 . Вследствие насыщения расплава оксидами магния за счет плавления MgFe_2O_4 в интервале температур 850–950°C отмечается существование натриево-магниевого силиката. Полное расплавление компонентов шихты и продуктов силикатообразования происходит при 1280°C.

В шихте 6.1 на основе метадиабаза при температуре 700°C фиксируются фазы, соответствующие породообразующим минералам метадиабаза: роговая обманка (группа амфибола), олигоклаз-андезин (плагиоклаз), биотит, магнетит и эпидот, а также кварц. Кроме того, присутствуют гематит и магнезиоферрит, появление которых обусловлено окислением структурного железа роговой обманки и частичным разложением эпидота и биотита. С увеличением температуры происходит расплавление породообразующих минералов и компонентов шихты. Наблюдается увеличение количества гематита вплоть до температуры 900°C с последующим его расплавлением при ее повышении. Натриево-магниевого силиката, обнаруженный в модельной шихте, в данной шихте образуется в незначительном количестве при температуре 800°C.

Установлено, что плавление составных частей метадиабаза в стекольных шихтах протекает более ин-

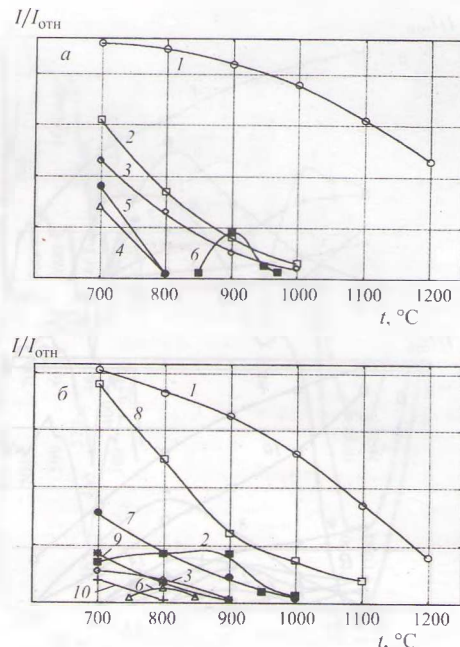


Рис. 1. Изменение фазового состава модельной (а) и синтезированной (б) шихт состава 6.1 в процессе варки
1 — кварц; 2 — гематит; 3 — магнезиоферрит; 4 — скорломит; 5 — эгирин-авгит; 6 — натриево-магниевого силикат; 7 — амфибол; 8 — плагиоклаз; 9 — биотит; 10 — эпидот

тенсивно и при более низких температурах по сравнению с природным метадиабазом. Так, разрушение эпидота происходит до температуры 800°C, в интервале температур 800–1000°C отмечается интенсивное разложение амфибола, до 900°C — биотита. Кроме того, в шихте данного состава отсутствует образование пироксеновых фаз из продуктов распада породообразующих минералов, характерное для природного метадиабаза, что можно объяснить появлением при низких температурах значительного количества жидкой фазы и ее активностью в растворении компонентов шихты. В метадиабазосодержащей шихте процессы стеклообразования протекают более интенсивно и смещены в область низких температур примерно на 40–60°C по сравнению с модельной шихтой. Полное расплавление компонентов шихты наблюдается при температуре 1220–1240°C.

Аналогичное исследование процессов стекло- и силикатообразования проведено для шихты 12.2, отличающейся от шихты 6.1 не только дополнительным содержанием CaO , вводимого посредством CaCO_3 , но и более высоким содержанием метадиабаза за счет снижения количества V_2O_5 . В связи с этим можно ожидать изменения в характере процессов стекло- и силикатообразования шихты 12.2.

Фазовый состав продуктов термообработки модельной шихты 12.2 (рис. 2) при температуре 700°C аналогичен шихте 6.1 и представлен $\alpha\text{-SiO}_2$, гематитом, магнезиоферритом, остатками непрореагировавшего $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также скорломитом и эгирин-авгитом. Повышение температуры способствует растворению кварца. При температуре 800°C фаза скорломита от-

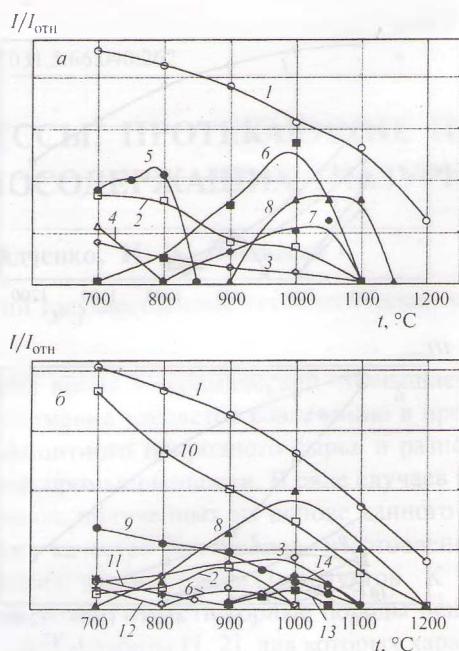


Рис. 2. Изменение фазового состава модельной (а) и синтезированной (б) шихты состава 12.2 в процессе варки
 1 — кварц; 2 — гематит; 3 — магнезиоферрит; 4 — скорломит; 5 — эгирин-авгит; 6 — мелилит; 7 — натриевый алюмосиликат; 8 — диопсид; 9 — амфибол; 10 — плагиоклаз; 11 — биотит; 12 — эпидот; 13 — гиперстен; 14 — шпинель

существует. В отличие от шихты 6.1 при данной температуре наблюдается рост пиков, принадлежащих эгирин-авгиту. Температурный интервал существования данной фазы — до 850°C. Кроме того, зафиксировано образование соединения состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, относящегося к силикатам с изолированными $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ группами (мелилитовая группа). Наибольшая интенсивность максимумов данной фазы наблюдается при 1000°C, а при температуре выше 1000°C она переходит в расплав.

При температуре 900°C в продуктах термообработки модельной шихты происходит образование натриевого алюмосиликата $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, количество которого увеличивается до температуры 1050°C. Интенсифицируются процессы растворения кварца, гематита и магнезиоферрита. При температуре 1000°C зафиксировано образование диопсидоподобной твердой фазы.

Фазовый состав спека шихты при температуре 1100°C представлен кварцем, диопсидовой фазой и натриевым алюмосиликатом, при 1200°C присутствует только кварц. Полное плавление шихты наблюдается при температуре 1300°C.

На рентгенограмме стекольной шихты 12.2 на основе метадиабазы при температуре 700°C фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие плагиоклазу, амфиболу, биотиту, эпидоту, гематиту, кварцу, магнетиту и магнезиоферриту. Образование магнезиоферрита происходит в результате разложения магнетита.

При температуре 800°C уменьшается интенсивность пиков всех ранее существовавших фаз. При дан-

ной температуре эпидот не обнаружен. Биотит разрушается в интервале температур 700 и 1100°C. Начало процесса приходится на 750°C, при этом из продуктов распада образуется магнезиоферрит, о чем свидетельствует увеличение пиков данной фазы вплоть до температуры 1000°C. Кроме того, возрастает количество гематита, который возникает при разрушении амфибола. Наряду с указанными процессами происходит образование мелилитовой фазы, а также появляются пики, характерные для диопсидоподобной фазы.

При температуре 900°C в продуктах термообработки шихты фиксируется увеличение максимумов, принадлежащих шпинелям (магнетит и магнезиоферрит), мелилитовой и диопсидовой фазам, обусловленное, очевидно, разложением порообразующих амфибола и биотита, а также плавлением плагиоклаза и компонентов шихты. С повышением температуры происходит плавление мелилита, а при 1000°C наблюдаются лишь следы данной фазы.

В интервале температур 950–1050°C отмечается интенсивное разложение амфибола, что на 50–100°C ниже, чем в чистом метадиабазе. При этом образуется диопсидоподобная фаза, интенсивность пиков которой значительна при температуре 1000°C, а также гиперстен $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$, представляющий собой твердый раствор FeSiO_3 и MgSiO_3 . При температуре 1000°C фиксируется интенсивное образование MgFeAlO_4 — соединения со структурой шпинели, следы которого отмечены еще при 900°C, а при температуре выше 1100°C MgFeAlO_4 переходит в расплав.

Отметим, что при температуре 1000°C интенсивность пиков гематита уменьшается, а при 1100°C гематит отсутствует, т.е. Fe_2O_3 либо переходит в расплав, либо вступает во взаимодействие с компонентами шихты с образованием магнетита и магнезиоферрита.

При температуре 1100°C интенсивность всех пиков снижается, так как практически все фазы переходят в расплав. Зафиксированы дифракционные максимумы кварца и остаточные рефлексы плагиоклазовой и диопсидовой фаз, гиперстена и MgFeAlO_4 . На рентгенограмме продуктов термообработки шихты при 1200°C присутствуют лишь незначительные по интенсивности пики $\alpha\text{-SiO}_2$.

Таким образом, при нагреве шихты 12.2 наряду с процессами диссоциации отдельных компонентов и образования ряда продуктов их взаимодействия наблюдается интенсивное формирование диопсидоподобной фазы. Полное плавление стекольной шихты наблюдается при температуре 1240–1250°C, что значительно ниже, чем температура плавления модельной шихты этого же состава.

Для уточнения полученных результатов проведены исследования изменения структуры продуктов взаимодействия шихт и стекол с помощью ИК-спектроскопии. Ввиду многокомпонентности стекольных шихт и наложения друг на друга полос, присущих компонентам шихты и продуктам их взаимодействия, полученные спектрограммы имеют сложный характер (рис. 3).

Основное различие в спектрах модельных и метадиабазсодержащих шихт и стекол наблюдается в области основных валентных колебаний связей Si – O, что обусловлено различной степенью связности тетраэдров [SiO₄]. Для модельных шихт отмечается узкая интенсивная полоса с максимумом при 1090 см⁻¹, что соответствует колебаниям связей Si – O в структуре кварца. В метадиабазсодержащей шихте полоса основных валентных колебаний связей Si – O имеет значительную ширину и охватывает область от 800 до 1150 см⁻¹ с максимумами при 1090, 1040 и 960 – 1000 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям связей Si – O – Si соответственно как в каркасной структуре плагиоклаза, так в слоистой и цепочечной структурах амфиболов [6].

Для амфиболов также характерны интенсивные полосы в области 920 – 940 и 630 – 650 см⁻¹. На ИК-спектрах не обнаружены “чистые” полосы поглощения Me²⁺ – O и Me³⁺ – O, что обусловлено влиянием мощного заряда и поляризующего действия ионов кремния, с которыми ионы Me²⁺ и Me³⁺ в октаэдрических позициях делятся легко поляризуемыми ионами кислорода [6, 7]. Однако зафиксированы комбинированные полосы Si – O – Me²⁺ и Si – O – Me³⁺. К колебаниям связей Si – O – Me³⁺ относятся полосы в области 470 – 550 см⁻¹. Полосы для связей Si – O – Me²⁺ вследствие большего расстояния Me²⁺ – (O – Si) и более ионного характера этой связи обнаружены при более низких частотах (400 – 450 см⁻¹).

Более сложным является изучение области основных полос 280 – 450 см⁻¹, где происходит наложение полос [SiO₄] и полос [MeO₆]. Для группировки [Fe²⁺O₆] полоса поглощения находится в области 300 – 400 см⁻¹, для групп [Fe³⁺O₆] — около 320 см⁻¹.

В результате проведенных исследований установлено, что изменения в ИК-спектрах поглощения как модельной, так и метадиабазсодержащей шихты подтверждают данные рентгенофазового анализа. Так, по мере повышения температуры в модельных шихтах происходит расширение основной полосы в сторону меньших частот, что обусловлено образованием групп Si – O – Si дисиликатного (слоистая структура) и метасиликатного (цепочечно-ленточная структура) типов, а также кольцевых и островных групп, полосы поглощения которых обнаружены в области 740 – 830 см⁻¹. Деполимеризация связей Si – O – Si с увеличением температуры отмечена также в метадиабазсодержащей шихте. Более сглаженный спектр с менее интенсивными полосами поглощения при повышении температуры термообработки шихт указывает на переход их компонентов в стеклообразное состояние. Сниже-

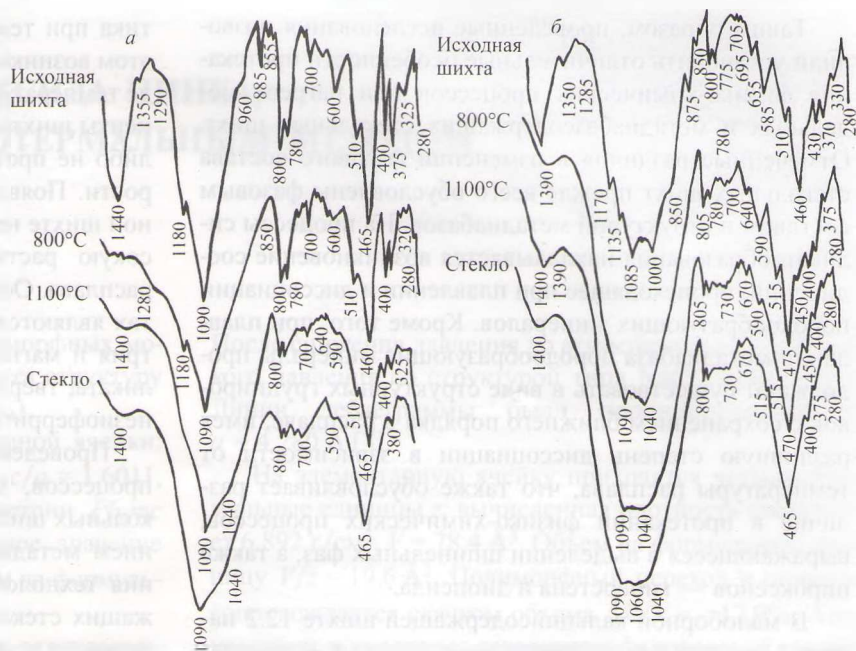


Рис. 3. ИК-спектры модельной (а) и синтезированной (б) шихт и стекло состава 12.2

ние интенсивности полос в районе 780 – 800 см⁻¹ свидетельствует о переходе зерен кварца в стеклофазу.

Характер изменения ИК-спектров продуктов термообработки шихт и стекол позволяет утверждать, что образовавшиеся в процессе твердофазовых реакций в шихте структурные группировки продолжают существовать и в расплаве, имея различную степень диссоциации в зависимости от температуры расплава. Кроме того, в процессе остывания расплава, очевидно, происходит полимеризация данных структурных групп. Это создает условия для быстрого зарождения кристаллических центров в процессе обжига покрытия и снижает температуру формирования кристаллических фаз.

Результаты РФА и ИК-спектроскопии показывают, что процесс растворения зерен кварца в модельных и метадиабазсодержащих шихтах различается по своей интенсивности и температурному интервалу. Как известно, процесс растворения остатков кварцевых зерен лимитируется диффузией избыточного SiO₂ из пограничной зоны, пересыщенной диоксидом кремния, в окружающий раствор силикатов под влиянием градиента концентраций. При использовании метадиабазсодержащих шихт появляющаяся при низких температурах в значительном количестве жидкая фаза способствует интенсивному растворению компонентов шихты, что приводит к увеличению скорости растворения кварцевых зерен на этапе стеклообразования. Кроме того, основная часть SiO₂ входит в структуру породообразующих минералов и переходит в расплав при их плавлении, а на этапе стеклообразования происходит лишь растворение зерен кварца, введенных с кварцевым песком. Все это и обуславливает более низкие температуры синтеза стекол при использовании в составе шихты метадиабазы.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить отличительные особенности протекания физико-химических процессов при нагреве модельных и метадиабазосодержащих стекольных шихт. Отмеченные различия в изменении фазового состава стекольных шихт прежде всего обусловлены фазовым составом и структурой метадиабазов. На процессы силикатообразования накладывается возникновение соединений, происходящее при плавлении и диссоциации породообразующих минералов. Кроме того, при плавлении метадиабазы породообразующие минералы продолжают существовать в виде структурных группировок с сохранением ближнего порядка в расплаве, имея различную степень диссоциации в зависимости от температуры расплава, что также обуславливает различие в протекании физико-химических процессов, выражающееся в выделении шпинельных фаз, а также пироксенов — гиперстена и диопсида.

В малоборной кальцийсодержащей шихте 12.2 наряду с процессами диссоциации отдельных компонентов и образования ряда продуктов их взаимодействия происходит интенсивное формирование диопсидоподобной фазы. В метадиабазосодержащей шихте появление диопсидового твердого раствора обусловлено наличием в образующемся расплаве структурных группировок, характерных для пироксенов, формирование которых происходит при разложении породообразующих минералов (амфиболов). В модельной шихте диопсидовая фаза, очевидно, появляется в результате формирования эгирин-авгитового твердого раствора с последующим изменением его состава на диопсидовый.

Присутствие значительного количества борсодержащего сырья в составе шихты 6.1 вызывает существенные изменения в характере процессов силикатообразования. Кроме того, незначительное содержание в составе CaO уменьшает количество возможных реакций с его участием, что снижает вероятность образования кальциевых соединений. Очевидно, в многоборной стекольной шихте сода реагирует не с SiO₂ (эвтек-

тика при температуре 780°C), а с оксидом бора. При этом возникает борат натрия, который затем в интервале температур 600 – 1200°C активно растворяет компоненты шихты. При этом реакции силикатообразования либо не протекают, либо имеют незначительные скорости. Появление твердого раствора диопсида в данной шихте не происходит, что также подтверждает высокую растворяющую способность образующегося расплава. Основными реакциями в многоборных шихтах являются реакции с участием оксидов железа, натрия и магния: образование натриево-магниевого силиката, твердого раствора эгирин-авгита, а также магнезиоферрита и магнетита.

Проведенные исследования физико-химических процессов, протекающих в железосодержащих стекольных шихтах, как в модельных, так и с использованием метадиабазы, открывают возможность управления технологическим процессом варки железосодержащих стекол, вовлечения в производство различных видов железосодержащего сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы использования горных пород основного состава юга Беларуси для производства минеральных волокон / Н. В. Аксаментова, Н. А. Кожелякина, С. Е. Баранцева и др. // Литосфера. — 1998. — № 8. — С. 97 – 107.
2. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья для керамической промышленности / Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, Н. В. Аксаментова, Ю. С. Радченко // Стекло и керамика. — 1998. — № 11. — С. 6 – 9.
3. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н. Пироксеновые ситаллы. — М., 1974. — 225 с.
4. Саркисов П. Д., Семин М. А., Егорова Л. С. Стеклообразование и кристаллизация стекол системы SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃(FeO) – CaO – MgO – R₂O // Стекло и керамика. — 1995. — № 11. — С. 6 – 7.
5. Кулева А. Е., Панкова Н. А., Орлова Л. А. Причины вспенивания железосодержащих расплавов // Стекло и керамика. — 1999. — № 7. — С. 13 – 17.
6. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1977. — 174 с.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 289 с.



КВЦ “СОКОЛЬНИКИ”

4-я международная выставка продукции машиностроительных предприятий. Технологии, станки и инструменты для обработки металла, дерева, камня и синтетических материалов. Комплектующие изделия и материалы, научно-технические разработки, компьютерные технологии

МАШИНОСТРОЕНИЕ

3 – 7 сентября

**Адрес: Сокольнический вал, 1, пав. 4
Телефон: (095) 268-63-23**