

2. Составлен и разработан технологический регламент по производству пулеустойчивых слоистых конструкций, в соответствии с которым получены стандартные образцы для испытаний;

3. Разработаны оптимальные конструкции пакета, обеспечивающие его защитные свойства по классу В3 при толщине пакета 30 мм.

4. Ведется проектная проработка промышленной установки для упрочнения листовых стекол площадью до 2 м².

ЛИТЕРАТУРА

1. Вацек М., Куиф В. Химическая обработка стекла. – М., Наука, 1974. – 101с.
2. Шабалов А.Г., Гороховский В.А., Чуриков В.Д. и др. Горизонтальная закалка листового стекла на твердых опорах // Стекло и керамика. – 1970. – № 10. – С. 23–25.
3. Богусловский И.А., Романкин А.М. Технология ионного обмена упрочнения стеклоизделий в расплавах. – Стекло и керамика. – 1983. – №2. – С.6–7.
4. Орлов Д.Л., Барсов Б.В., Соболев Е.В. и др. Упрочнение стекла и изделий из него методом ионного обмена // Стекло и керамика. – 1978. – № 3. – С. 2–3.

УДК 666.32:666.13/.16/.64

И.А. Левицкий, профессор; Ю.Г. Павлюкевич, ассистент;
Ю.С. Радченко, ассистент

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ОСНОВНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ В КЕРАМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

The studies of raw materials of the Republic of Belarus has been conducted and the ceramic bodies has been synthesised on its base. The features of structure and properties of mineral raw material of the Republic of Belarus and products of their heat treatment have been revealed as a result of the executed work. The features of ceramic body formation have been established at firing of ceramic masses depending on a kind of used mineral raw material and general laws of mineralize action of iron-containing raw materials. The influence of technology factors on phase structure, parameters sintering ability and physical and mechanical properties of the ceramic body has been reseached. As a result of generalization of experimental data the scientific – technological laws of synthesis of facing ceramic materials have been revealed on the basis of nonconventional raw material and the recommendations for designing structures for manufacture of products of various purpose have been developed.

В течение последних десятилетий в керамической промышленности все шире используются энерго- и ресурсосберегающие технологии. Однако ресурсы экономии еще далеко не исчерпаны и перед разработчиками и изготовителями керамических изделий и материалов стоят задачи дальнейшего усовершенствования производства с целью получения качественной, более дешевой конкурентоспособной продукции при минимальных материальных затратах.

Существующий опыт предприятий стран Западной Европы показывает, что существенно повысить эффективность производства, уменьшить себестоимость продукции, создать благоприятные условия для успешной конкуренции продукции на внутреннем и зарубежном рынках можно при разработке принципиально новых составов керамических масс на основе местного минерального сырья, внедрении новых технологий с

применением современных теплотехнических агрегатов (мало- и безградиентных роликовых щелевых печей), мощных высокопроизводительных гидравлических прессов, при использовании новых и усовершенствованных методов декорирования.

В этой связи возможность получения изделий строительной керамики, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами (пониженным водопоглощением, истираемостью, механической прочностью и морозостойкостью), на основе местного алюмосиликатного сырья является актуальной ресурсосберегающей задачей и условием обеспечения конкурентоспособности.

В Республике Беларусь многие виды традиционного минерального сырья промышленности строительных материалов имеют ограниченные запасы или, что принципиально, представлены низкосортными полезными ископаемыми. Многие виды минерального сырья дефицитны и завозятся из-за рубежа. В настоящее время импортируются тугоплавкие и огнеупорные глины, каолины, пегматиты и другие компоненты керамических масс. В связи с этим переход на альтернативные сырьевые материалы является одним из приоритетных путей развития отрасли.

В данной статье описаны исследования по установлению особенностей структуро- и фазообразования в керамических массах на основе магматических пород основного состава, а также разработке составов масс и принципов получения керамических изделий при скоростных режимах обжига.

Синтез керамических масс с использованием минерального сырья основного состава и исследование свойств и структуры керамических материалов проводили в системе каолин природный–глина огнеупорная–магматическая порода основного состава. В качестве исходных составляющих были выбраны каолин Глушковичского месторождения, глина «Гранитик-Веско» Веселовского месторождения, Микашевичские метадиабазы.

Каолин «Глушковичи» (Лельчицкий район Беларуси) относится к малопластичному, реже – к умеренно пластичному (число пластичности 6–16), малочувствительному к сушке, основному сырью. Каолин классифицируется как дисперсное и грубодисперсное сырье, характеризуется высокой запесоченностью, огнеупорностью порядка 1650–1750 °С. Его минералогический состав представлен каолинитом. Присутствует кварц.

Данные по глинам Веселовского месторождения достаточно полно представлены в литературе [1, 2]. Глина «Гранитик-Веско» Веселовского месторождения (Донецкая обл., Украина) является высококачественным традиционным сырьевым материалом, используемым в производстве керамических изделий различного назначения (облицовочные плитки, плитки для пола и др.). Это беложгущаяся, огнеупорная (температура спекания 1200–1250 °С), высокопластичная (число пластичности 22–28) глина. Основными глинообразующими минералами являются каолинит и иллит, присутствует кварц. Фазовый состав обожженной глины представлен аморфизированной фазой, кварцем и муллитом.

Магматические породы основного состава (Столинский район Беларуси) представляют собой излившиеся плотные массивные горные породы, состоящие главным образом из минералов группы амфибола, плагиоклаза, а также биотита. По наличию SiO_2 они относятся к основным породам и характеризуются повышенным содержанием красящих оксидов, составляющих около 15 мас.% (здесь и далее массовое содержание), а также оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Количество последних не превышает 22–25%. Ценным является наличие до 19% оксида алюминия.

В данной работе при выборе наиболее перспективных видов сырья исследованы три разновидности основных магматических пород Микашевичского месторождения, значительно отличающихся друг от друга по минеральному и химическому составу: безмагнетитовые метадиабазы, тонко- и мелкозернистые метадиабазы и метагаббро. Результаты исследования фазовых превращений пород в процессе их обжига представлены в таблице.

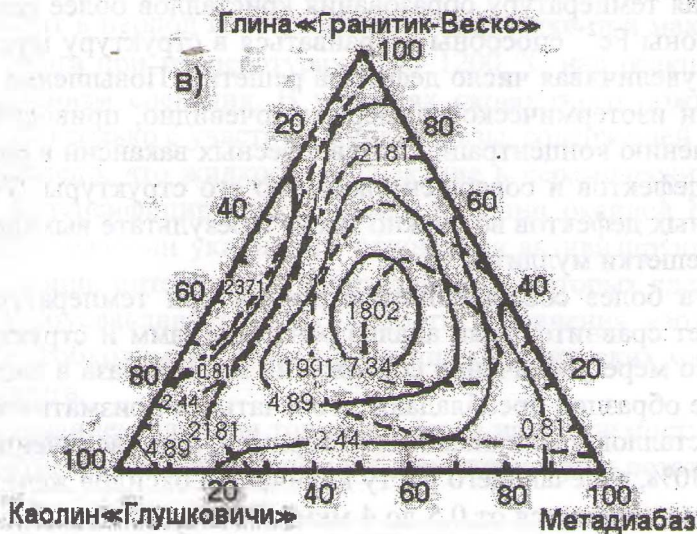
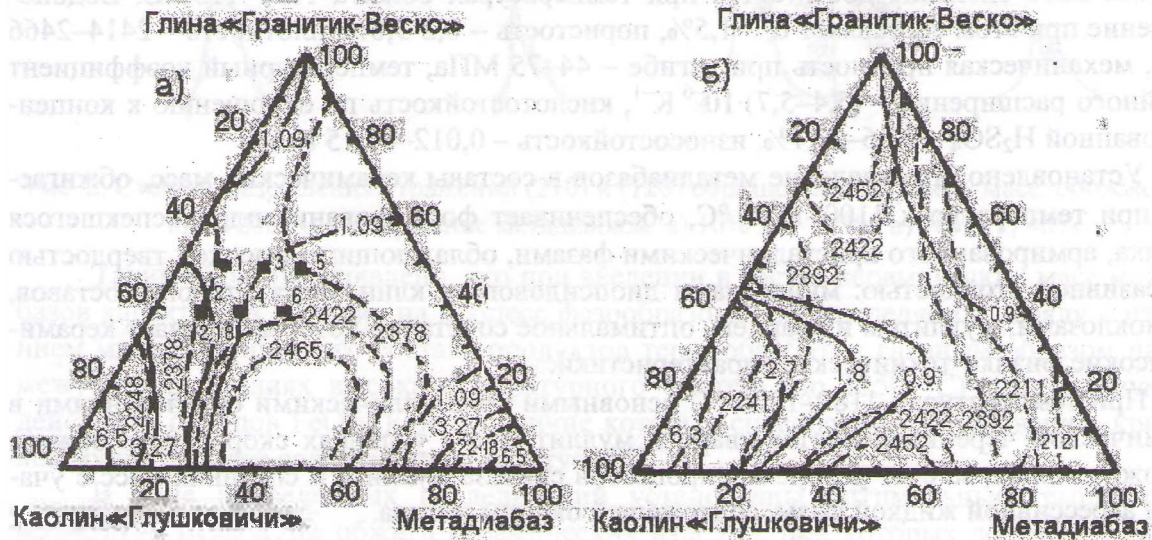
При синтезе керамических материалов в работе использовались тонко- и мелкозернистые метадиабазы, отобранные по данным предварительных исследований (температура начала и конца плавления, структурные изменения пород при нагревании, степень плавления) [3]. Выбранные породы в ряду опробованных материалов обладают наиболее выраженными свойствами плавней, поскольку, в отличие от метагаббро и безмагнетитовых метадиабаз, характеризуются значительно большим содержанием одновременно оксидов железа (13,54% против 8,99 и 9,86% соответственно) и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также наличием как в исходном сырье, так и продуктах его термообработки более легкоплавких кристаллических фаз – олигоклаза и гиперстена (против тугоплавких кристаллических фаз – лабрадора и форстерита).

Таблица

Фазовые превращения основных магматических пород в процессе их обжига при температурах 440–1300 °С

Температурный интервал	Тонко- и мелкозернистые метадиабазы	Метагаббро	Безмагнетитовые метадиабазы
440–950 °С	Образование гематита	Образование гематита	Образование гематита, разрушение хлорита
950–1050 °С	Разрушение эпидота с образованием анортита, дальнейшая кристаллизация гематита	Разрушение эпидота с образованием анортита, дальнейшая кристаллизация гематита	Разрушение актинолита
1050–1100 °С	Разрушение роговой обманки с образованием гиперстена, диоксида, магнезиоферрита	Разрушение роговой обманки с образованием гиперстена, диоксида, магнезиоферрита; появление жидкой фазы	Разрушение роговой обманки и биотита с образованием диоксида, магнезиоферрита, форстерита; появление жидкой фазы
1100–1180 °С	Появление жидкой фазы, разрушение биотита, начало плавления плагиоклаза	Разрушение биотита, начало плавления плагиоклаза	
1180–1200 °С			
1200–1250 °С	Плавление образованных минералов – гематита, гиперстена, магнезиоферрита и др.	Интенсивное разрушение плагиоклаза	Разрушение плагиоклаза и образованных минералов – гематита, форстерита, магнезиоферрита и др.
1250–1300 °С	Преобладание жидкой фазы	Плавление образованных минералов – гематита, гиперстена, магнезиоферрита и др.	
Свыше 1300 °С		Преобладание жидкой фазы	Преобладание жидкой фазы

Исследования проводили с помощью РФА, ДТА и ЭМ. Приготовление опытных масс осуществляли по стандартной методике. Раздельный мокрый помол компонентов проводили в шаровой мельнице до остатка на сетке 0063К не более 1%, прессовали образцы при удельном давлении 35–40 МПа, обжигали при температурах 1000–1200 °С с выдержкой в 15 мин.



— 1,09 – водопоглощение, %; - - 2456 – кажущаяся плотность, кг/м³

Рис. 1. Значения водопоглощения (сплошная линия) и кажущейся плотности (прерывистая линия) образцов в системе каолин «Глушковичи»–огнеупорная глина–метадиабаз при температурах обжига: а) 1150 °С; б) 1180 °С; в) 1200 °С

Обработку данных выполняли с применением симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента. Для построения диаграмм «состав–свойство» использовали математические модели в виде регрессионных уравнений, полученных в результате обработки экспериментальных данных.

Результаты исследований представлены на рис. 1.

В результате экспериментальных исследований установлено, что для опытных керамических масс, синтезированных в системе природный каолин «Глушковичи»–огнеупорная глина «Гранитик-Веско»–метадиабаз Микашевичского месторождения, максимальное спекание достигается при температурах обжига 1150–1180 °С. Водопоглощение при этом составляет 0,1–1,5%, пористость – 0,2–3,6%, плотность – 2414–2466 кг/м³, механическая прочность при изгибе – 44–75 МПа, температурный коэффициент линейного расширения – $(5,4–5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, кислотостойкость по отношению к концентрированной H₂SO₄ – 99,6–99,7%, износостойкость – 0,012–0,015 г/см².

Установлено, что введение метадиабазов в составы керамических масс, обжигаемых при температурах 1100–1150 °С, обеспечивает формирование плотноспекшегося черепка, армированного кристаллическими фазами, обладающими высокой твердостью и абразивной стойкостью: минералами диопсидового и клиноэнстатитового составов, плагиоклозами, муллитом и кварцем, оптимальное сочетание которых придает керамике высокие физико-технические характеристики.

При температурах 1180–1200 °С основными кристаллическими образованиями в керамическом черепке являются кварц и муллит, что в условиях скоростного обжига возможно только за счет ускорения процессов синтеза муллита и спекания масс с участием агрессивной жидкой фазы, содержащей оксиды железа.

Установлено, что при обжиге керамики, содержащей метадиабазы, ионы железа оказывают минерализирующее действие на процесс кристаллизации муллита, повышая выход последнего и снижая температуру образования кристаллов более совершенного габитуса. По-видимому, ионы Fe²⁺ способны встраиваться в структуру муллита, образуя вакансии, тем самым увеличивая число дефектов решетки. Повышение температуры обжига и длительности изотермической выдержки, очевидно, приводит к окислению Fe²⁺ до Fe³⁺ и уменьшению концентрации неравновесных вакансий в решетке муллита, т.е. к аннигиляции дефектов и совершенствованию его структуры. Уменьшение концентрации неравновесных дефектов возможно также в результате выхода ионов железа из кристаллической решетки муллита.

Образование муллита более совершенного строения при температурах обжига 1180–1200 °С подтверждает сравнительный анализ рентгенограмм и структуры образцов различного состава. По мере увеличения содержания метадиабазы в составах керамических масс в структуре образцов преобладают игольчатые и призматические разновидности муллита, размеры кристаллов увеличиваются. Например, при увеличении содержания метадиабазы от 10 до 30%, отвечающего росту количества оксидов железа от 2,2 до 4,7%, размер кристаллов увеличивается от 0,5 до 4 мкм. О совершенствовании структуры муллита, приближении его состава к стехиометрическому, свидетельствует разрешенность дифракционных максимумов, отвечающих муллиту (рис. 2).

Также установлено, что стекловидная фаза образцов, содержащих более 4% оксида железа, характеризуется наличием участков ликвационного разделения в виде мельчайших капель, на которых происходит рост кристаллов муллита. Минерализирующее действие, которое оказывают в данном случае ионы железа, по-видимому, сказывается на появлении в жидкой фазе сиботаксических групп [SiO₄], [AlO₄], [AlO₆].

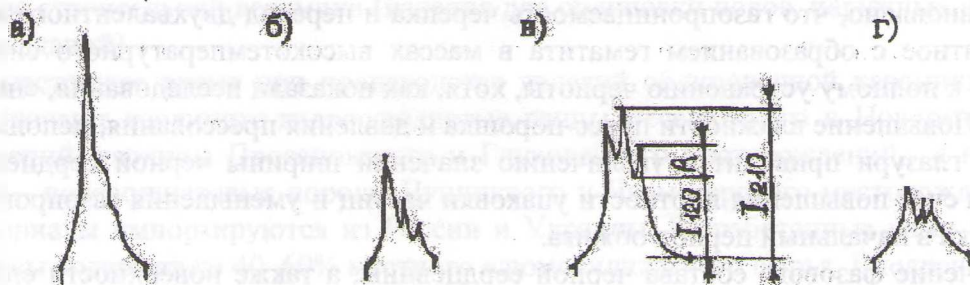


Рис. 2. Степень разрешения отражений (210) и (120) образцов исследуемых масс, обожженных при 1200 °С. Содержание метадиабазы: а) 10% ; б) 20% ; в) 30% ; г) 40%

Таким образом выявлено, что при введении в состав керамических масс метадиабаз характер их влияния на процесс фазообразования определяется наряду с изменением минералогического состава продуктов термообработки главным образом на промежуточных стадиях высокотемпературного синтеза (до 1150 °С) минерализующим действием оксидов FeO и Fe₂O₃, наличие которых способствует образованию кристаллов муллита более совершенного габитуса [4].

В ходе проведенных исследований установлены оптимальные температурно-временные параметры обжига керамических изделий, при которых достигается структура черепка, обеспечивающая требуемые физико-химические свойства изделий.

Установлено, что интенсивное спекание керамических масс на основе метадиабаз происходит в период изотермической выдержки при максимальной температуре. В процессе обжига при температурах 1100–1200 °С над реакционным преобладает жидкостный механизм спекания. В условиях скоростного обжига интенсивное спекание масс возможно только с участием жидкой фазы, содержащей оксиды железа.

Установлено, что жидкостное спекание в керамических массах, содержащих метадиабазы, интенсифицируется при соотношении оксидов Fe₂O₃:R₂O, равном 0,8–1,3. При большем значении указанного отношения активизируются процессы образования ферросоединений, интенсивная кристаллизация которых сдерживает образование жидкой фазы и обуславливает необходимость увеличения изотермической выдержки для достижения необходимой степени спекания керамических масс при максимальной температуре обжига.

Исследованием влияния тонины помола на спекаемость плиточных масс установлено, что оптимальная тонина помола характеризуется остатком сырья на сетке 0063K не более 1,5%.

Установлено, что повышение механической прочности и химической стойкости спеченного черепка обусловлено также ростом давления прессования. Это связано с активизацией спекания при повышении исходной плотности упаковки частиц, интенсификацией процессов кристаллизации муллита, а также минералов групп пироксена, плагиоклаза и шпинели, которые и обеспечивают во многом высокие прочностные характеристики материала. Так, с ростом удельного давления прессования от 25 до 40 МПа механическая прочность при изгибе возрастает линейно с 53 до 80 МПа.

При исследовании влияния технологических факторов на спекаемость керамических масс на основе метадиабаз определены оптимальные технологические параметры, позволяющие устранить или снизить интенсивность черной сердцевины керамических плиток.

Установлено, что газопроницаемость черепка и перевод двухвалентного железа в трехвалентное с образованием гематита в массах высокотемпературного синтеза не приводит к полному устранению черноты, хотя, как показали исследования, снижает ее ширину. Повышение влажности пресс-порошка и давления прессования, использование ангоба и глазури приводит к увеличению значений ширины черной сердцевины на 1–3 мм за счет повышения плотности упаковки частиц и уменьшения газопроницаемости черепка в начальный период обжига.

Изучение фазового состава черной сердцевины, а также поверхности спеченных образцов плиток из исследуемых керамических масс позволило установить, что во внутренних и наружных слоях изделий образуются различные железосодержащие кристаллические фазы. Так, в наружных слоях преобладает гиперстен $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ и гематит Fe_2O_3 , во внутренних – клиноферросилит состава FeSiO_3 , магнетит FeFe_2O_4 , магнезиоферрит $(\text{Mg, Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Выделение железосодержащих кристаллических фаз, имеющее место при формировании керамического черепка, и незавершенность процессов фазо- и структурообразования являются причинами возникновения черной сердцевины. Внутреннему слою черепка черную окраску придают, по-видимому, также ионы двухвалентного железа входящие в состав стеклофазы.

Установлено, что изотермическая выдержка при максимальной температуре обжига в течение 15–17 мин позволяет синтезировать изделия без черноты за счет более полной кристаллизации твердых растворов орто- и диортосиликатов железа $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$, $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})(\text{SiO}_3)_2$, алюмоферритов магния и железа.

К технологическим факторам, оказывающим влияние на снижение интенсивности черной сердцевины, относятся также влажность пресс-порошка и давление прессования, оптимальные значения которых, как показали исследования, лежат в пределах 5–6% и 30–35 МПа соответственно.

Для проектирования составов керамических масс в результате обобщения экспериментальных данных в системе каолин природный–огнеупорная глина–метадиабаз выделены области составов и определены количества и соотношения оксидов (RO , R_2O , R_2O_3), наиболее существенно влияющие на процесс спекания, на основе которых могут быть получены керамические изделия различного назначения.

Для плотноспеченных керамических материалов высокотемпературного синтеза (1150–1200 °С) с высокой износостойкостью установлены количественные соотношения оксидов, наиболее существенно влияющих на процесс спекания $\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}) = 5,2\text{--}10,1\%$, $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 0,6\text{--}1,25$ при содержании Al_2O_3 25,0–28,3% (где RO – $\text{CaO} + \text{MgO}$, R_2O – $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$); для фасадных керамических изделий и изделий с водопоглощением до 3,5%, обжигаемых при температурах 1100–1150 °С, эти соотношения следующие – $\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}) = 12,9\text{--}15,9\%$, $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 1,45\text{--}1,65$ при содержании Al_2O_3 не менее 22,7–23,7%; для плиток внутренней облицовки с температурой обжига 1000–1100 °С – $\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}) = 16,8\text{--}24,2\%$, $\text{RO}/\text{R}_2\text{O} = 2,7\text{--}3,1$ при содержании Al_2O_3 не менее 19,4% [5].

Практическое значение представленных данных заключается в возможности проектирования составов керамических масс различного назначения, существенно различающихся по показателям спекаемости и соответственно физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Данные показатели определяются как химическим и минеральным составом масс, так и температурно-временными параметрами обжига.

Полученные оптимальные составы керамических масс характеризуются улучшенными физико-химическими свойствами и могут успешно использоваться при про-

изготовлении строительной керамики (изделия для облицовки полов, наружных и внутренних стен зданий).

В настоящее время при производстве изделий облицовочной керамики составы масс включают каолинито-гидрослюдистые глины Веселовского и Новорайского месторождений, каолины Просяновского и Глуховецкого месторождений, а в качестве плавней – полевошпатовые породы Чупинского и Чалмозерского месторождений. Все эти материалы импортируются из России и Украины. Разработанные нами керамические массы содержат до 40–60% местного алюмосиликатного сырья. Внедрение результатов данных исследований в производство позволит заменить импортируемые пегматиты и каолины отечественным минеральным сырьем, удешевить производство керамических изделий и наряду с экономическими частично решить некоторые производственные проблемы: расширить ассортимент выпускаемой продукции, улучшить декоративные свойства изделий, повысить их потребительский уровень и конкурентоспособность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев Г.И., Луковкина А.А., Короткина В.В., Пыжова А.П. Об особенностях минерального состава веселовских глин // Стекло и керамика.– 1980.– №1.– С.19–21.
2. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики.– М.: Стройиздат, 1977.– 240 с.
3. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Аксаментова Н.В., Радченко Ю.С. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья керамической промышленности // Стекло и керамика.– 1998.– № 11.– С. 6–10.
4. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А. Фазообразование в керамических массах, содержащих метадиабазы // Стекло и керамика.–1999.– № 8.– С. 19–23.
5. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Аксаментова Н.В. Получение керамических облицовочных материалов повышенной износостойкости с использованием белорусского минерального сырья // Природные ресурсы.– 2000.–№2.– С. 137–140.

УДК 666.965: 620.5

М.И. Кузьменков, профессор; Т.С. Куницкая, доцент; Ю.В. Курпиченко, аспирант

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ГИДРАТАЦИОННО-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СИСТЕМАХ

This article is devoted to a definition of the basic laws of hardening processes in silicate systems at hydrothermal processing. On the basis of the carried out researches on hydration and crystallization hydrasilicates of calcium the opportunity of acceleration of these processes is shown. The most perspective ways of a hydrothermal hardening intensification are use silica component with high reactionary ability and the special additions from natural minerals and synthetic substances in these processes.

Введение

В настоящее время в технологии изделий автоклавного твердения достигнуты определённые успехи. Однако метастабильность систем и непрерывное изменение их состава в ходе структурообразования обуславливают сложность его экспериментального исследования и моделирования. Механизм гидротермального твердения силикатных композиций до конца не выяснен и является предметом дискуссий, соответственно, не сформулированы общие принципы и не созданы научные основы его регулирования.