

УДК 666.646

Ю. Г. Павлюкевич, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
С. К. Мачучко, аспирант (БГТУ)

### ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ПРИ ОДНОКРАТНОМ ОБЖИГЕ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ

Статья посвящена исследованиям в области получения керамической плитки для внутренней облицовки стен по технологии однократного обжига. При однократном обжиге формирование керамического черепка идет параллельно с процессами наплавления глазури, что вызывает образование дефектов на покрытии. Установлено, что применение минерализаторов способствует смещению температуры разложения доломита в низкотемпературную область, создавая благоприятные условия для формирования глазурного покрытия.

The article is devoted to researches in the field production of ceramic tiles for interior wall covering for single firing technology. The formation of ceramic crock is parallel with the fusing of the glaze by single firing, which causes the appearance of defects on the surface. Found that the use mineralizers shifts the decomposition of dolomite at low temperatures, creating favorable conditions for the formation of glaze coating.

**Введение.** В Республике Беларусь широко развито производство керамических облицовочных плиток, которые являются одним из основных видов отделочных материалов благодаря их эксплуатационным и эстетическим свойствам. Производство облицовочных плиток является энергоемким и базируется на использовании как местных сырьевых материалов, так и импортируемых. В связи с постоянным повышением цен на топливно-энергетические ресурсы перед предприятиями отрасли строительных материалов стоят задачи внедрения новых энергосберегающих технологий. При этом производимая продукция должна оставаться рентабельной и конкурентоспособной.

Традиционная технология производства облицовочной плитки включает следующие основные стадии: получение шликера, приготовление пресс-порошка, прессование изделий, сушка, утильный обжиг, глазурование и декорирование, политой обжиг. В процессе первого утильного обжига протекают различные физико-химические процессы (удаление воды, декарбонизация керамической массы, полиморфные превращения, образование новых кристаллических фаз), в результате которых высушенный полуфабрикат приобретает необходимые для дальнейшего этапа производства физико-механические и технологические свойства (водопоглощение, механическая прочность). При политом обжиге в основном происходит формирование глазурного покрытия.

На сегодняшний день ведущие производители керамической плитки для внутренней облицовки стен (Испания, Италия, Германия) применяют технологию однократного обжига (монопороза), которая позволяет отказаться от использования второго обжига, при этом готовая продукция сохраняет весь комплекс требуемых свойств (механическая прочность, водопоглощение, термостойкость).

Имеющиеся исследования в зарубежной практике не могут быть полностью использованы при организации производства облицовочных плиток по технологии однократного обжига на предприятиях Республики Беларусь, поскольку их выпуск базируется на местном минеральном сырье, характеризующемся особенностями химико-минералогического состава и условиями геологического образования [1–3].

В силу того, что при однократном обжиге формирование керамического черепка идет параллельно с процессами наплавления глазури, при неправильном подборе технологических параметров обжига, составов керамических масс и глазурей происходит образование большого количества дефектов, что приводит к снижению сортности продукции.

Изучение технологических параметров, влияющих на формирование глазурного покрытия и качество облицовочных плиток, получаемых по технологии однократного обжига, представляет научный и практический интерес.

**Основная часть.** С целью получения керамических плиток была исследована система, содержащая, %\*: глина «Гайдуковка» – 42,5–52,5; глина Курдюм-3 – 5–15; доломит – 5–15; каолин KZ-1 – 10; песок кварцевый – 10; гранитные отсеvy – 17,5. Пресс-порошок готовили путем термического обезвоживания шликера после совместного помола компонентов в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия). Прессование плиток осуществляли при максимальном удельном давлении ( $25 \pm 2$ ) МПа. Обжиг образцов проводили при температуре ( $1100 \pm 5$ )°С, после чего определяли их физико-химические свойства.

\* Здесь и далее, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

В результате исследований были выбраны оптимальные керамические массы, которые лежат в области составов с содержанием доломита от 10,0 до 12,5% при следующем соотношении компонентов, %: глина «Гайдуковка» – 42,5–47,5; глина Курдюм-3 – 7,5–10,0; каолин KZ-1 – 10; песок кварцевый – 10; гранитоидные отсеvy – 17,5. Высокое содержание карбонатов обеспечивает, наряду с отощителями, низкую усадку и стабильность геометрических размеров. Однако в процессе однократного обжига они являются главным источником образования дефектов на глазурном покрытии, в основном «наколов».

Образцы, полученные из масс оптимальных составов, удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации [4] и имеют следующий комплекс свойств: общая усадка – до 1%, водопоглощение – 13,5–15,5%, плотность – 1945–1960 кг/м<sup>3</sup>, пористость – 26,7–29,5%, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) –  $7,43\text{--}7,47 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , предел прочности при изгибе – 17,5–20,7 МПа.

С целью интенсификации процесса декарбонизации масс и смещения его в область более низких температур были исследованы керамические массы, в состав которых в качестве минерализатора вводили флюорит CaF<sub>2</sub> в количестве 1–2%. Выбор минерализатора основывался на широком использовании фторсодержащих соединений в различных отраслях промышленности для ускорения протекания физико-химических процессов.

Поведение керамических масс при нагревании, содержащих CaF<sub>2</sub>, изучено с помощью метода дифференциальной сканирующей колори-

метрии (ДСК). Традиционно наличие первого эндотермического эффекта отмечается в области температур 60–120°C с максимумом при 90°C, что связано с удалением физически связанной воды глинистыми минералами (рис. 1). Второй эндотермический эффект наблюдается в интервале температур 450–550°C с максимумом при 500°C. Данный эффект обусловлен потерей гидроксильных групп кристаллической решеткой каолинита и разложением его на метакаолинит и воду. Экзоэффект при 320°C соответствует температуре разложения органических примесей.

В интервале температур 680–800°C происходит интенсивное разложение карбонатов. В составе с содержанием флюорита в количестве 2% температура разложения карбонатов составляет 760°C, что на 20°C ниже, чем у состава без добавки минерализатора.

Механизм действия флюорита, как можно предположить, состоит в образовании на начальной стадии промежуточных соединений, имеющих сравнительно низкие температуры плавления, которые в последующем вовлекают в реакции силикатообразования доломит, ускоряя процессы разложения карбонатов.

Об интенсификации процессов декарбонизации свидетельствуют рассчитанные значения энергии активации, составляющие для керамической массы без добавки минерализатора 125,3 кДж/моль, для масс с содержанием 1% CaF<sub>2</sub> – 98,4 кДж/моль, с 2% CaF<sub>2</sub> – 65,2 кДж/моль. Уменьшение энергии активации в 2 раза способствует увеличению скорости декарбонизации в интервале температур 660–750°C.

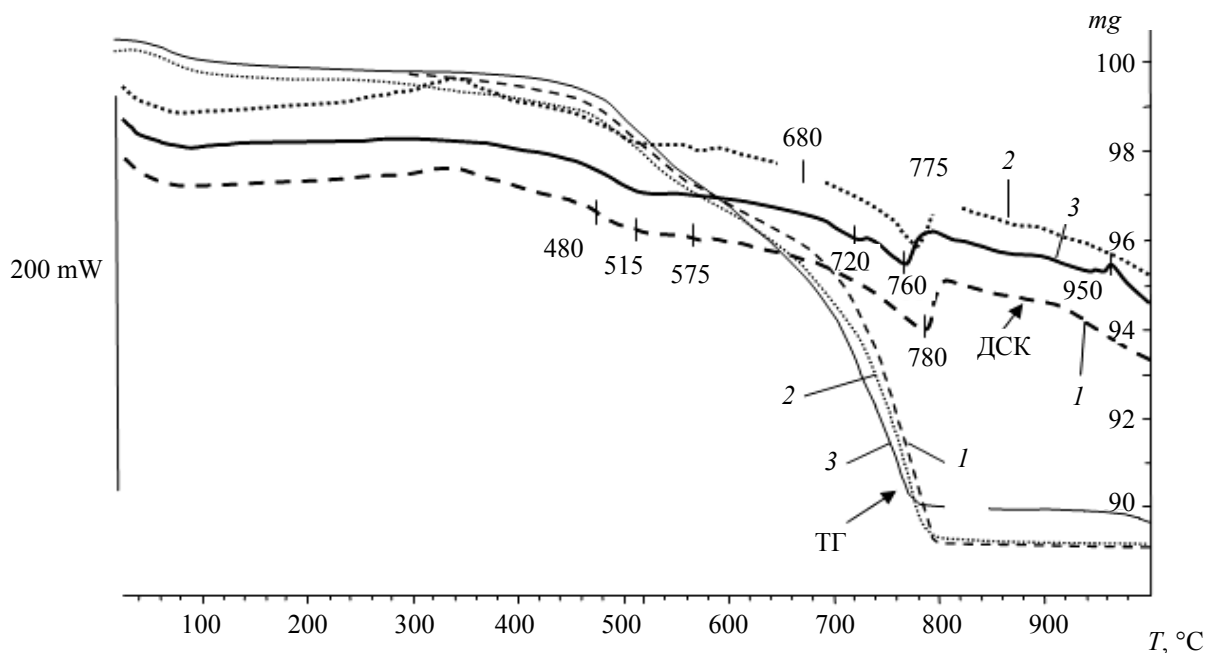


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГ исследуемых составов:  
1 – без добавки; 2 – 1 мас. % CaF<sub>2</sub>; 3 – 2 мас. % CaF<sub>2</sub>

Следует отметить, что на кривой ДСК состава с добавкой 2% флюорита можно четко определить два эндотермических эффекта. Первый при температуре 720°C отвечает диссоциации магнетита  $MgCO_3$ , а второй при 760°C – кальцита  $CaCO_3$ . Дифференциация эндотермических эффектов указывает на активное участие в реакциях силикатообразования  $MgCO_3$ . Образующимися кристаллическими фазами являются силикаты магния, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа образцов, обожженных при температуре 700°C (рис. 2, б).

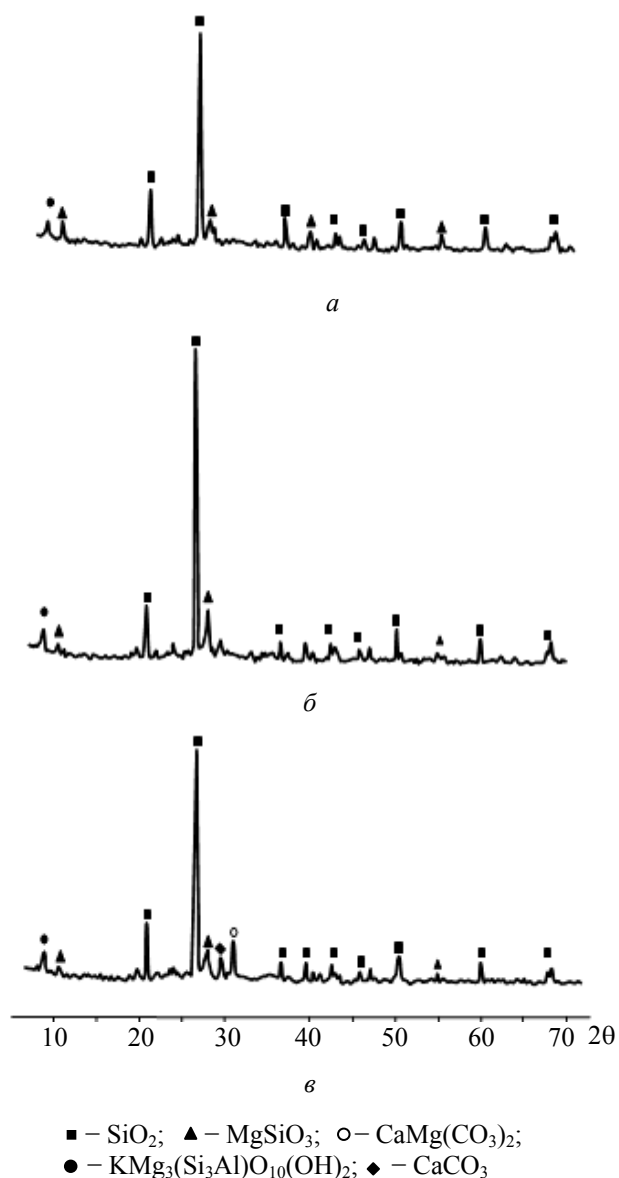


Рис. 2. Рентгенограммы образцов:  
а – 800°C; б – 700°C; в – 600°C

С увеличением температуры термообработки интенсивность пиков силикатов магния увеличивается, а доломита уменьшается, и при температуре 800°C пики, соответствующие доломиту, отсутствуют (рис. 2, а).

Типичный для глинистых систем экзотермический эффект наблюдается в интервале температур 880–980°C с максимумом при 920°C, который обусловлен перестройкой решетки метакаолинита, переходом аморфизированной структуры в скрытокристаллическую.

При использовании флюорита в количестве 2% основной объем газообразных продуктов выделяется до 750°C (рис. 3). В массе без минерализатора этот процесс происходит преимущественно при температурах выше 750°C, что нежелательно, так как вызывает образование «наколов» на глазурном покрытии.

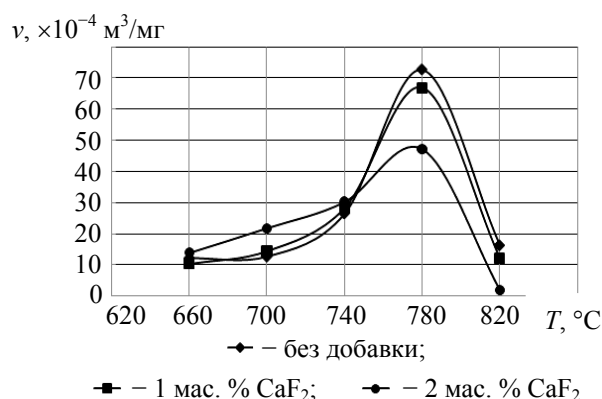


Рис. 3. Объем выделившихся газов при различной температуре

Глазурь, применяемая при декорировании, должна отвечать определенным требованиям. Спекание глазури должно происходить при температурах, обеспечивающих более полное протекание процессов дегазации керамических масс, она должна быстро растекаться и образовывать ровную поверхность для получения равномерного покрытия в узком интервале температур 1050–1100°C.

В данной работе использовались глазури, синтезированные в системе  $R_2O - RO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  (где  $R_2O - Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, ZnO, MgO, BaO$ ), при следующем содержании компонентов, мол. %:  $SiO_2 - 54,5-64,5$ ;  $B_2O_3 - 5-15$ ;  $CaO - 7,5-17,5$ ;  $Na_2O, K_2O, BaO, ZnO, MgO, Al_2O_3 -$  остальное.

Исследование характеристических точек плавления глазурных покрытий проводилось с помощью нагревательного микроскопа МНО-2 на спрессованных из порошка глазури цилиндрах (рис. 4) и показало, что для формирования бездефектного покрытия температурный интервал между точкой размягчения и формированием полусферы должен составлять 70–90°C, причем температура размягчения глазури должна быть смещена в высокотемпературную область 1070–1080°C. Это способствует более полному протеканию процессов разложения карбонатов, происходящих в керамической массе, и позволяет получить изделия с качественным глазурным покрытием.

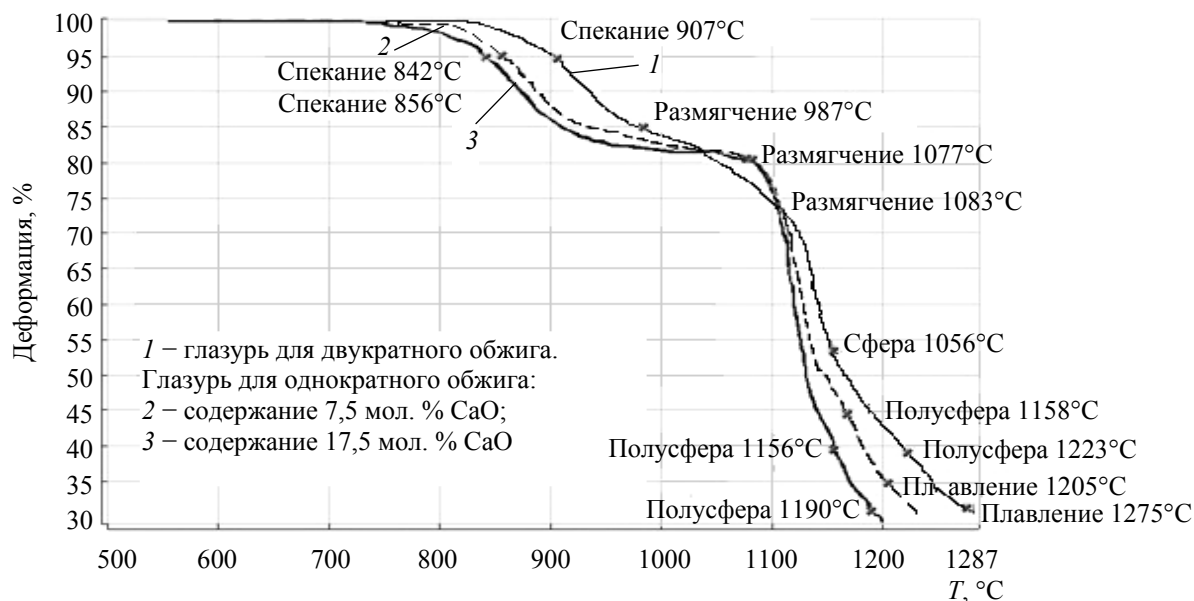


Рис. 4. Кривые плавкости глазурей

В результате работы определено, что высокое содержание в составах глазурных стекол оксида кальция в количестве 10–15 мол. % смещает температуру формирования покрытий в высокотемпературную область 1060–1100°C и обеспечивает согласованное протекание процессов формирования глазурного покрытия и керамического черепка. При этом характер изменения вязкости глазури при охлаждении керамических плиток в процессе однократного обжига способствует быстрому твердению глазурного слоя, создавая благоприятные условия для образования качественного бездефектного покрытия [5].

**Заключение.** По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Основными дефектами при однократном обжиге облицовочных плиток являются «наколы», вызванные несогласованностью протекания процессов декарбонизации керамической массы и формирования глазурного покрытия. Присутствие в керамических массах флюорита позволяет интенсифицировать процесс разложения доломита и сместить его в область температур 670–700°C. Поскольку в условиях скоростного однократного обжига процессы формирования керамического черепка протекают с большой скоростью за короткий промежуток времени, то снижение температуры декарбонизации на 20°C позволит создать благоприятные условия для образования бездефектного глазурного покрытия.

## Литература

1. Керамическая масса для производства плитки методом однократного обжига: пат. 2380339 RU, МПК С 04 В 33/132 / А. А. Галенко, Л. Д. Попова; заявитель ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет» (Новочеркасский политехнический институт). – № 2008144009/03; заявл. 05.11.2008; опубл. 27.01.2010 // Открытия. Изобрет. – 2010. – № 3.
2. Керамическая масса: пат. 2306295 RU, МПК С 04 В 33/13 / Ю. А. Щепочкина. – № 2006113342/03; заявл. 19.04.2006; опубл. 20.09.2007.
3. Галиненко, А. А. Зависимость формирования фазового состава и структуры керамического черепка от состава масс / А. А. Галиненко // Строительные материалы. – 2010. – № 8. – С. 44–45.
4. Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен. Технические условия: СТБ 1354-2002. – Введ. 22.08.2002. – Минск: Минстройархитектуры, 2002. – 9 с.
5. Павлюкевич, Ю. Г. О формировании глазурного покрытия при однократном обжиге плиток для внутренней облицовки стен / Ю. Г. Павлюкевич, С. К. Мачучко // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 27–28 мая 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – С. 62–64.

Поступила 27.02.2013