

УДК 666.295.4

И.А. Левицкий, Ю.С. Радченко

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦВЕТНЫХ ГЛАЗУРЕЙ

В производстве глазурованных керамических изделий по-прежнему актуальным остается создание низкотемпературных термостойких цветных глазурных покрытий, обладающих одновременно высокими показателями технико-эксплуатационных и художественно-декоративных характеристик. Кроме того, технологии многих видов керамических изделий предусматривают скоростные низкотемпературные режимы обжига, при которых формирование глазурного покрытия происходит в короткие промежутки времени при температурах, не превышающих 1000°C. Традиционная для белорусской керамики коричневая цветовая гамма существующих глазурей достигается окрашиванием прозрачных глазурей дорогостоящими импортируемыми железосодержащими красителями и жаростойкими керамическими пигментами, что значительно удорожает продукцию. В связи с этим получение цветных беспигментных глазурных покрытий с использованием местных природных сырьевых материалов является актуальной задачей.

Согласно выполненному комплексу исследований установлено, что перспективным является получение цветных беспигментных глазурей на основе железосодержащего минерального сырья РБ, что позволяет не только расширить сырьевую базу, но и способствует комплексному использованию природных сырьевых ресурсов. К такому виду сырья относятся магматические горные породы – метадиабазы [1,2], характеризующиеся стеклообразным состоянием, повышенным содержанием красящих оксидов железа и наличием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, что и обуславливает возможность создания на их основе покрытий широкой цветовой гаммы и позволяет снизить энергетические затраты за счет снижения температур фриттования и наплавления покрытий.

Исходной для синтеза цветных глазурей послужила система $R_2O-RO-Fe_2O_3-(FeO)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (где $R_2O=Na_2O+K_2O$, $RO=CaO+MgO$). В составе синтезируемых глазурей количество метадиабазов изменяется от 55 до 70% (здесь и далее по тексту массовое содержание). Для повышения химической стойкости глазурей в их состав вводится кварцевый песок Гомельского горно-обогатительного комбината в количестве 15-30%. Кроме того, используется мел обогащенный Березовского месторождения (5-10%), а в качестве химикатов – сода кальцинированная и борная кислота.

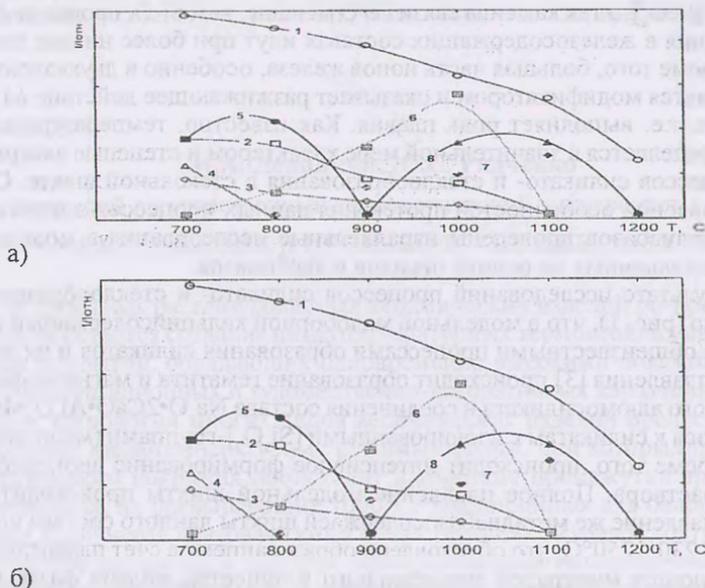
Снижение температуры фриттования при синтезе данных глазурей обус-

новлено тем, что часть оксидов железа, точнее, Fe_2O_3 , представлена в синтезированных стеклах как стеклообразователь и входит в их структуру в виде тетраэдров $[FeO_4]$, а так как сила связи Fe-O меньше, чем Si-O, процессы стеклообразования в железосодержащих составах идут при более низких температурах. Кроме того, большая часть ионов железа, особенно в двухвалентной форме, является модификатором и оказывает разжижающее действие на расплав стекла, т.е. выполняет роль плавня. Как известно, температура варки фритты определяется в значительной мере характером и степенью завершенности процессов силикато- и стеклообразования в стекольной шихте. С целью установления особенностей протекания данных процессов в шихтах на основе метадиабазов проведены параллельные исследования в модельных шихтах, составленных на основе оксидов и карбонатов.

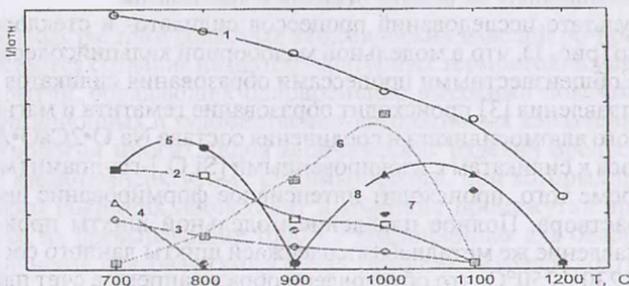
В результате исследований процессов силикато- и стеклообразования установлено (рис. 1), что в модельной малоборной кальцийсодержащей шихте наряду с общеизвестными процессами образования силикатов и их эвтектического плавления [3] происходит образование гематита и магнезиоферрита, натриевого алюмосиликата и соединения состава $Na_2O \cdot 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, относящегося к силикатам с изолированными $[Si_2O_7]$ -группами (мелилитовая группа). Кроме того, происходит интенсивное формирование диопсидового твердого раствора. Полное плавление модельной шихты происходит при $1300^\circ C$. Плавление же метадиабазосодержащей шихты данного состава происходит при $1230-1250^\circ C$, что обусловлено образованием за счет плавления породообразующих минералов значительного количества жидкой фазы, которая интенсивно растворяет компоненты шихты, что в свою очередь приводит к увеличению скорости растворения кварцевых зерен на этапе стеклообразования. На процессы силикатообразования накладывается образование соединений, происходящее при плавлении и диссоциации породообразующих минералов. Кроме того, при плавлении шихты 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 отличие в протекании физико-химических процессов, выражающееся в выделении шпинельных фаз и пироксенов – гилерстена и диопсида.

В многоборной малокальциевой модельной шихте сода реагирует не с SiO_2 (эвтектика при $780^\circ C$), а с B_2O_3 с образованием бората натрия, который затем в области температур между 600 и $1200^\circ C$ растворяет компоненты шихты, при этом реакции силикатообразования либо не протекают, либо имеют незначительные скорости, т.е. имеют место главным образом процессы растворения и диссоциации. Основными твердофазовыми реакциями в данной случае являются реакции с участием оксидов железа и магния: образование твердого раствора эгирин-авгита, образование шпинелей – магнетита и магнезиоферрита, на основе которого (или продуктах его диссоциации) происходит образование натриево-магниевого силиката Na_2MgSiO_4 . Для метадиабазосодержащей шихты характер процессов силикатообразования сохраняется, а процессы стеклообразования протекают более интенсивно и смещены в область низких температур примерно на $40-60^\circ C$ по сравнению с модельной

шихтой. Полное раплавление компонентов шихты наблюдается при 1200-1230°C.



а)



б)

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

Таким образом, проведенные исследования позволили установить отличительные особенности процессов силикато- и стеклообразования, протекающих в модельных и метадиабазосодержащих стекловых шихтах. Отличия в протекании изученных процессов, обусловленные фазовым составом и структурой метадиабазов, позволяют значительно сократить энергозатраты на этапе приготовления фритта за счет снижения температуры их синтеза.

Исследования температурно-временных условий формирования глазурей проводили путем термообработки покрытий при 750-950°C с интервалом 50°C в электрической печи и выдержке при максимальной температуре 15 мин и 1,5 ч. Формирование качественных глазурных покрытий отмечается при температурах 850-950°C, причем их фактура изменяется от блестящей до полуматовой и матовой (выделяются области каменистой матовости), а цвет — от желто-зеленого до красно-коричневого и шоколадного. Оптимальная температура обжига составила 900°C.

Формирование блестящих покрытий происходит в областях с содержанием 55-60% метадиабазы, 20-25% SiO_2 , 20-30% B_2O_3 . Формирование полуматовых и матовых покрытий происходит с увеличением содержания в составах ме-

талиабаза и уменьшении содержания B_2O_3 и SiO_2 , что связано с повышением вязкости данных составов и, как следствие, с уменьшением их растекаемости.

Установлено, что формирование цвета исследуемых покрытий имеет сложный характер и наряду с температурно-временными условиями процесса термообработки, определяется характером кристаллизации глазурей. Согласно РФА основными кристаллическими фазами в глазурях являются гематит, диоксид, натриево-магнийевый силикат, олигоклаз и мелилит, интенсивное образование которых происходит в стекольных шихтах, что позволяет сделать вывод о наличии генетической связи между структурными превращениями в стекольной шихте, стеклах и глазурях на их основе. Образовавшиеся в процессе силикатообразования кристаллические фазы продолжают существовать в виде структурных группировок с сохранением ближнего порядка в расплаве и стекле, что создает условия для быстрого зарождения кристаллических центров указанных фаз в процессе обжига покрытий и снижает температуру их формирования, что, в свою очередь, снижает температуру наплавления глазурного покрытия.

Установлено, что выделение в глазурях диоксидового твердого раствора и олигоклаза приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры и вызывает желто-зеленое окрашивание. Кристаллизация же гематита обеспечивает окрашивание глазурей в красно-коричневые тона и приводит к формированию покрытий с повышенным блеском.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлена кристаллизация диоксида и олигоклаза в желто-зеленых покрытиях в виде призматических таблитчатых кристаллов размером от 0,3 до 0,7 мкм. В красно-коричневых покрытиях выделяется гематит в виде гексагональных пластинок размером от 0,2 до 0,4 мкм.

Проведенные исследования основных физико-химических свойств покрытий показали, что ТКЛР глазурей зависит от химического состава стекла и составляет $(56-67) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, при этом блестящие покрытия имеют наименьшие значения ТКЛР. Значения микротвердости глазурей изменяется в интервале 5790-7460 МПа. Определение цветовых характеристик глазурных покрытий осуществлялось на спектрофотометре СФ-18, где были получены спектральные характеристики синтезированных покрытий. Последующая обработка спектров по методике [4] путем расчета координат X и Y цветового треугольника (цветовой график МКО) позволила установить, что для покрытий коричневой гаммы доминирующая длина волны (цветовой тон) находится в пределах 588-594 нм и чистота тона (насыщенность) составляет 38-52%, а для покрытий зеленого тона, соответственно, 580-584 нм и 43-62%.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о соответствии глазурных покрытий требованиям нормативно-технической документации и целесообразности использования метадиабазов при синтезе цветных бесpigментных глазурей, что позволит отказать от использования импортруемых красителей и пигментов, а также понизить температуры фриттования на 50-80°C и наплавления на 30-50°C, по сравнению с промышленными аналогами, что, в свою очередь, обеспечивает снижение себестоимости продукции за счет экономии материальных и топливно-энергетических ресурсов, явля-

ясь, тем самым весомым вкладом в конкурентоспособность предлагаемых покрытий на рынке сбыта.

Список литературы

1. Перспективы использования горных пород основного состава юга Беларуси для производства минеральных волокон / Н.В. Аксаментова, Н.А. Кожемякина, 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. Виды брака в производстве стекла / Х.Бах, Ф.Г.К.Бацке, Р.Брюккер и др.—М.: Стройиздат, 1986.
4. Азаров В.Ю.// Новые методы обработки сырья и глазури для керамических изделий: Тр. Ин-та НИИстройкерамика. —1985. —С. 67-70.

УДК 666.616

¹И.А. Левицкий, ¹Ю.Г. Павлюкевич, ²Л.И. Мурашко

¹Белорусский государственный технологический университет,

²Институт геологических наук НАН Беларуси, г. Минск

ЦВЕТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛАУКОНИТОВ

Промышленность строительных материалов, как материалоемкая отрасль нуждается в местном алюмосиликатном минеральном сырье. К широко распространенному на территории Беларуси, малоизученному сырью относятся глаукониты — это плотные, обладающие низкой твердостью, по минеральному типу принадлежащие к группе железистых гидрослюд осадочные породы темно-зеленого, иногда зеленовато-черного цвета.

В Республике Беларусь глаукониты встречаются в полимиктовых глауконитовых песках в виде мелких округлых зерен (диаметром от одного до нескольких миллиметров) или зернистых агрегатов с долей кварцевого песка в них около 76-82% (здесь и далее по тексту массовое содержание). Распространены глаукониты в центральной и южных частях территории республики, залегают на небольших глубинах и относятся к отложениям верхнемелового и полегенового возраста. По данным Института геологии НАН наиболее перспективными в РБ являются южные и юго-восточные месторождения глауконитов (Добрушский, Лоевский, Столинский районы).

В данной работе представлены исследования, посвященные изучению возможности использования глауконитовых пород в производстве керамических облицовочных материалов.

В работе исследовались природные и обогащенные комплексным методом глаукониты месторождения «Карповцы» (Волковысский район, Гроднен-