

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-

ская область). Изучалась структура, минералогические особенности и фазовые превращения в процессе обжига пород в интервале температур от 20 до 1200°C. Исследования проводили рентгенографическим, термографическим, ИК-спектроскопическим, петрографическим и спектральными методами.

По данным дифференциально-термического анализа, при нагревании глауконитов эндоэффекты в температурном интервале 55-210°C и 430-680°C связаны с удалением соответственно адсорбционной (механически связанной) и гидроксильной (химически связанной) воды [1]. Экзотермический эффект при температурах 330-370°C обусловлен окислением структурного железа и переходом его в трехвалентное состояние. Процесс образования гематита, согласно ДГА, в температурном интервале 700-970°C протекает одновременно с удалением второй порции воды. На дериватограммах природных глауконитов дополнительно фиксируются эффекты, отвечающие фазовым переходам кварца. Общая потеря массы при прокаливании составляет соответственно для обогащенных 8,7%, природных - 4,4%.

По данным РФА, в исследуемых материалах кварц и глауконит являются основными породообразующими минералами. Разрушение кристаллической структуры глауконита согласно рентгенофазовому анализу происходит сразу после потери химически связанной воды. Образующийся при нагревании гематит с повышением температуры обжига частично переходит в магнетит, количество которого увеличивается. С ростом температуры до 1150°C повышается также количество кварца и гематита и отмечается образование магнетита и магнезиоферрита.

Спектральный химический анализ глауконитов, результаты которого приведены в таблице, показал, что по составу это сложные водные силикаты железа, магния и калия, характеризующиеся в породе содержанием значительного количества оксидов кремния (до 72%, здесь и далее по тексту массовое содержание), алюминия (9,5-10%) и железа (II,III) (9,1-9,5%), а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (до 8,5%), при обогащении - более высоким содержанием оксидов железа (II,III), составляющем 20-23% и пониженным содержанием оксидов кремния (47-54%).

Проведенные ИК-спектроскопические исследования глауконитов показали, что, несмотря на большую сложность химического состава, он, как и другие слоистые силикаты (например биотит), обнаруживает одну сильную полосу поглощения между 1170-1100 см⁻¹, относящуюся к валентным колебаниям Si-O и Si-O-Al^{IV}, и несколько более слабых полос в районе 800-780 см⁻¹ относящихся к колебаниям связей Si-O-Si и Al^{IV}-O; 620-560 см⁻¹ - Al^{VI}, Mg^{VI}, Fe^{VI}-O колебаниям, 560-440 см⁻¹ - к деформационным колебаниям Si-O-Me²⁺(Me³⁺) [2]. В спектре исследованных глауконитов OH-полоса отсутствует, что, по-видимому, объясняется наличием слабых водородных связей. При нагревании глауконитов характер спектров сохраняется, несколько активизируются по мере изменения соотношения Fe²⁺/Fe³⁺ полосы 588-585 и 516-512 см⁻¹. Смещение данных частот на 5-8 см⁻¹, следует полагать, связана с замещением в структуре соединений Fe²⁺ на Mg²⁺, а также нарастанием количества стеклофазы в исследуемой пробе [2].

Спекаются образцы обогащенного глауконита при температурах 1100-

1130°C, плавятся при температурах 1150-1200°C. Цвет образцов по мере повышения температуры обжига изменяется от красно-коричневого до желтовато-розового. Вспучивание образцов происходит при температуре выше 1200°C. Температура спекания природного глауконита на 60-70°C выше, чем обогащенного.

Встречающиеся в литературе [3-5] сведения о научных исследованиях, разработке и внедрении керамических изделий на основе глауконитов немногочисленны. Не выяснены до настоящего времени и вопросы, связанные с влиянием структурного и минерального состава глауконитов на свойства и фазовый состав обожженных керамических изделий, что безусловно создает определенные технологические затруднения при их получении. Вместе с тем возможность разработки и внедрения в производство керамических масс на основе глауконитов является особенно актуальной в период энерго- и ресурсосбережения.

В ходе работы исследовались керамические массы на основе смеси огнеупорной каолинисто-гидраслюдистой глины Веселовского месторождения, Украина [6] и природного глауконита «Карповцы». Исследования проводили в системе сечений, включающих %: 40-80 глины огнеупорной, 20-60 глауконита природного.

Приготовление и исследование масс осуществлялось по стандартным методикам. Раздельный мокрый помол компонентов проводили в шаровой мельнице до остатка на сетке №0063К не более 1,5-2%, формовали образцы полусухим прессованием (влажность 7-8%) с удельным давлением 25-35 МПа, обжигали при температурах 1000-1150°C с выдержкой 15 мин.

Исследования керамических масс в системе огнеупорная глина – природный глауконит показали, что спекание до водопоглощения менее 4% достигается только при температурах обжига 1150°C. Введение глауконита приводит к заметному увеличению кажущейся пористости и водопоглощения, одновременному уменьшению усушки, плотности и механической прочности. Характер изменения изучаемых физико-механических показателей образцов незначительно меняется во всем интервале температур обжига и объясняется высокой запесоченностью глауконитовых пород.

Повышенное содержание красящих оксидов и свободного кварца в глауконитах, обуславливают специфическое поведение данного сырья при обжиге и отличия в структуре и свойствах керамического материала, полученного на их основе. Так, повышенное содержание в глауконитах Fe_2O_3 при одновременно незначительном содержании оксидов щелочных металлов (3-5%), позволяет регулировать количество и реакционную способность расплава и спекание масс при введении дополнительно небольших количеств добавок – плавней [6,7].

Экспериментальные работы показали, что значительно интенсифицировать процесс спекания и снизить температуру обжига масс на основе природных глауконитов возможно только при дополнительном введении плавня. В качестве плавней при синтезе керамики использовали нефелин-сиенит (Кольского ГОКа, Россия) в сочетании с доломитом (месторождение «Руба», Витебский район) при соотношениях 2:1. Химический состав материалов представлен в таблице 1..

Применение комбинированного материала (доломита с нефелин-сиенитом) дает преимущества перед использованием одного нефелин-сиенита. Сочетание в определенных соотношениях с природным глауконитом нефелин-сиенита и доломита (примерно 9:2:1) позволяет значительно интенсифицировать спекание и снизить дополнительно на 1,5-2% водопоглощение масс, повысить механическую прочность на 5-7 МПа, что по-видимому, объясняется интенсификацией процессов жидкофазного спекания. В соответствии с современной теорией строения жидких фаз щелочные оксиды в алюмосиликатных расплавах переводят $[AlO_6]^{6-}$ в $[AlO_4]^{4-}$, укрупняют комплексы и повышают вязкость расплава, а щелочноземельные оксиды наоборот переводят $[AlO_4]^{4-}$ в $[AlO_6]^{6-}$, что обуславливает дробление комплексов и снижение вязкости, улучшению спекания. Кроме того совместный ввод в состав масс оксидов RO и R_2O создает условия для существования в расплаве групп $[SiO_4]^{4-}$, $[AlO_4]^{4-}$, и $[AlO_6]^{6-}$, что способствует образованию муллита [7].

Следует отметить высокую устойчивость рассматриваемых масс к деформации. Растворение кварца и, как следствие, насыщение жидкой фазы сложными анионными комплексами $Si_xO_y^{2-}$ обуславливают монотонный характер снижения вязкости жидкой фазы, что в свою очередь способствует повышению деформационной стойкости изделий [8]. Кроме того, в глауконитовых массах совместный ввод нефелин-сиенита и доломита обуславливает интенсивное фазообразование, что создает каркас и препятствует деформации.

Согласно данным рентгенофазового анализа процессы фазообразования в исследованных керамических массах во многом схожи с процессами, протекающими при термообработке используемых при синтезе материалов. Минеральный состав обожженных при температурах 1000-1150°C образцов представлен главным образом муллитом, кварцем, гематитом и минералами группы плагиоклаза и шпинели. В отдельных массах отмечается образование кристобалита. Кристаллическая железосодержащая фаза, имеющая шпинеличную структуру, представляет собой твердый раствор, состав которого варьирует в пределах от $FeO \cdot Fe_2O_3$ и $MgO \cdot Fe_2O_3$, до $(Mg, Fe)Al_2O_4$, поскольку в присутствии оксида алюминия, вводимого в достаточных количествах глинистой компонентой масс, ферриты и магнезиоферриты легко образуют твердые растворы – алюмоферриты магнезия. Состав плагиоклаза в рассматриваемых массах близок анортиту.

Анализ фазового состава показал, что наиболее интенсивная кристаллизация основных кристаллических фаз – муллита и плагиоклаза характерна для масс, имеющих наименьшее водопоглощение. Введение добавки – плавня исключает образование кристобалита.

Анализ химического состава оптимальных масс показал, что для них характерно следующее соотношения основных оксидов, наиболее существенно влияющих на процессы спекания: для плиток для полов сумма $RO + R_2O + Fe_2O_3$ (FeO) (где $RO = CaO + MgO$, $R_2O = Na_2O + K_2O$) равна 12,7-16,8%; RO/R_2O - 0,4-1,4; отношение Fe_2O_3/R_2O должно находиться в пределах 1-1,2. Для облицовочной керамики эти значения составляют, соответственно, 9,5-12%; 0,4-0,7 и 1-1,6. Содержания Al_2O_3 соответственно для облицовочной керамики должно быть не менее 16,3-18,5%, плиток для полов - 19,3-22%.

Таким образом исследования показали, что при использования глауконитовой породы в рассматриваемой системе огнеупорная глина – глауконит с добавками нефелин-сиенита и доломита могут быть синтезированы керамические материалы различного назначения. Так, керамические массы для производства плиток для полов получены при температурах обжига 1080-1100°C и характеризуются следующими физико-техническими показателями: водопоглощение 2,8-4,1%; механическая прочность при изгибе 28,7-37 МПа; истираемость 0,06-0,07 г/см², морозостойкость более 120 циклов.

Таблица 1

| Название Материала | Массовое содержание, % | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | MnO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | S _{total} | Cl _{total} | P ₂ O ₅ | |
| Природный Глауконит | 71,66 | 0,68 | 11,15 | 9,2 | 2,48 | 0,09 | 0,54 | 0,38 | 3,61 | 0,04 | - | 0,17 | |
| Обогащенный глауконит | 54,1 | 1,1 | 10,46 | 23,29 | 2,33 | 0,05 | 1,35 | 0,99 | 5,5 | 0,12 | 0,13 | 0,58 | |
| Глина – Веко- гранитик | 64,91 | 1,1 | 28,49 | 1,51 | 0,71 | - | 0,38 | 0,45 | 1,93 | 0,52 | - | - | |
| Нефелин- сиенит | 44,56 | - | 29,78 | 3,32 | 0,43 | - | 2,21 | 11,99 | 7,71 | - | - | - | |
| Каолин Просьяновский | 54,37 | 0,28 | 42,49 | 0,68 | 0,58 | - | 0,96 | - | 0,52 | 0,13 | - | - | |
| Перматит Чупинский | 71,2 | - | 17,6 | 0,18 | 0,3 | - | 0,63 | 3,3 | 6,79 | - | - | - | |
| Доломит Руба | 6,31 | - | 2,91 | 0,6 | 52,9 | - | 37,28 | - | - | - | - | - | |

Износостойкость керамическим изделиям на основе глауконитов придат не расплавившиеся зерна кварца и новообразования плагиоклаза, образующие с керамической основой монолит, в связи с чем в керамические массы для получения изделий с пониженной истираемостью целесообразно вводить только природный глауконит, содержащий значительное количество кварца.

Керамические массы для облицовочной керамики могут включать до 60% природных глауконитов и характеризуются температурой обжига 1000-1040°C; водопоглощением 14-18%; механической прочностью при изгибе 12,3-16,5 МПа. Синтезированные керамические массы имеют интенсивную окраску бежевых тонов.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность использования глауконитов при производстве керамических облицовочных материалов различного назначения (плитки для облицовки стен, архитектурные изделия, плитки для полов).

В керамической промышленности в общей себестоимости продукции относительная доля затрат на сырьевые материалы значительна и составляет около трети от общей суммы затрат на производство. Использование глауконитов позволит не только удешевить производство керамических изделий, но и, наряду с экономическими, частично решить некоторые производственные проблемы: расширить ассортимент выпускаемой продукции, повысить их потребительский уровень и конкурентоспособность.

Список литературы

1. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. —М.: Высшая школа, 1981.
2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. —М.: Из-во МГУ, 1967.
3. Солнышкина Т.Н., Давидзон Э.С., Бирюкова О.В. Разработка состава массы на основе кварц-глауконитовых глинистых песков для Катугаровского керамико-плиточного завода // Исследования в области производства изделий строительной керамики: Тр. НИИ Стройкерам. —М., 1985. —Вып.55. —С.80-86.
4. А.с.887532 СССР. МКИ5 С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления плиток / Б.И. Мороз, Б.М. Даценко, Н.Н.Круглицкий: Гос. НИИСМ и И.- № 2851873/29-33; Заявл.28.09.79. Опубл.7.12.81. Бюл. №45 // Открытия и изобретения. —1981. — № 45. —С.131.
5. Исследование свойств глауконитсодержащих пород Республики Татарстан и их применение в производстве строительных материалов / Вороновский Н.Е., Тюрин А.Н., Аблянитов П.О. и др. //Современные проблемы строительных материалов; 4 Актедм. чтения РААСН: Мат. межд. научн.-техн.-ич. конф. Ч.1, Пенза, 24-26 марта 1998 г. — Пенза, 1998. — С. 111-112.
6. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики. —М.: Строиздат, 1977.
7. Павлов В.Ф. Способы интенсификации спекания и улучшения свойств керамики // Стекло и керамика. —1974. — № 8. —С.14-17.
8. Влияние плавней на стойкость фасадных плиток к деформации / Л.Г.Шпынош, М.В.Бек, М.Г.Пона, И.В.Солоха // Стекло и керамика. —1979. — № 5. —С.22-23.

УДК 666.295.7

Л.Ф. Папко, И.А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

СТЕКЛА И ГЛАЗУРИ ЛИКВАЦИОННОГО ТИПА

Интерес к исследованию ликвирующих многокомпонентных боро- и алюмосиликатных стекол предопределяется возможностью получения на их основе глушених стекол и глазурных покрытий без использования либо при тщательном снижении содержания традиционных глушителей: дорогостоящего оксида циркония и токсичных летучих соединений фтора и фосфора. С другой стороны, именно ликвационное разделение при синтезе прозрачных глазурных покрытий является причиной дефектов глазурного слоя (полуглушенность, снижение блеска). В данном случае для обеспечения прозрачности глазурного слоя необходимо подавить ликвационное разделение.

Для процесса метастабильной ликвации характерны все закономерности фазового разделения, присущие стабильной ликвации расплавов. Отличие состоит в том, что фазовое разделение при метастабильной ликвации происходит при более высоких значениях вязкости, что обуславливает тонкодисперсное распределение одной фазы в другой. Размер выделяющихся частиц