

шенной вязкостью бесщелочного расплава, наличием в нем активных "сиботаксических групп", сходных по строению со спекаемой фазой.

Для оптимального состава, содержащего 12% ситализирующегося стекла, разработаны технологические параметры получения изделий из порошкообразных масс по керамической технологии. Изготовлена опытная партия электроизоляционных огнеупорных втулок. Изделия успешно прошли испытания при работе в качестве футеровки индукторов сквозного нагрева на ряде машиностроительных предприятий Республики Беларусь. Срок службы изделий увеличился в 10 раз и более по сравнению с применяемыми в настоящее время шамотными деталями. Это позволяет рекомендовать их для использования в качестве термо- и электроизоляторов, конструкционных деталей в машиностроении, металлургии, химической и других отраслях промышленности.

УДК 666.642.3.004.18

ГЛАЗУРОВАННЫЕ МАЙОЛИКОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ ОДНОКРАТНОГО ОБЖИГА

И. А. Левицкий, В. А. Бирюк

Белорусский государственный технологический университет

Производство майоликовых изделий хозяйственно-бытового и декоративно-художественного назначения в Республике Беларусь остается перспективным направлением в связи с наличием производственной базы, применением местного полиминерального сырья, сохранением устойчивого спроса. В последние годы в мировой практике наблюдается тенденция использования технологии однократного обжига для производства майолики на основе глинистого сырья различного минералогического состава [1, 2]. Данная разработка особенно актуальна, поскольку позволяет сократить расход электроэнергии и применяемых сырьевых материалов (привозного глинистого сырья, плавней и отошающих добавок).

С целью разработки составов масс для майоликовых изделий однократного обжига на основе легкоплавких глин, исследования возможности направленного регулирования фазового состава и свойств керамических материалов использовали метод сочетания нескольких полиминеральных глин различного минералогического состава, а также добавку в керамические массы местного каолинитового сырья. Данный метод способствует расширению интервала спекшегося состояния, улучшению ряда физико-химических свойств и, возможно, некоторой стабилизации химического состава керамических масс. Вместе с тем было изучено влияние комплексного плавня в составе кера-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1984. — 311 с.
2. Ивенсен В. А. Феноменология спекания. — М.: Металлургия, 1985. — 245 с.
3. Павлов В. Ф., Алексеева Л. Л., Митрохин В. С. Исследование процесса образования кордиерита из низкотемпературных масс при скоростном обжиге // Стекло и керамика. — 1976. — № 9. — С. 21–23.
4. Кордиеритовый материал с интервалом спеченности материала 300°C / Е. А. Тахер, Р. Я. Потильский, Э. П. Дайн и др. // Стекло и керамика. — 1977. — № 7. — С. 23–25.
5. Алексеева Л. Л., Бедрик О. М., Грум-Гржимайло О. С. О роли жидкой фазы при синтезе кордиерита // Тр. ин-та / НИИ-стройкерамика. — 1980. — С. 124–134.
6. Рудакова С. В., Эйдук Ю. Я. Особенности поведения фтора в титановых эмалях // Неорганические стекла, покрытия и материалы. — Рига, 1979. — Вып. 4. — С. 92–99.
7. Влияние некоторых плавней на прочностные и эксплуатационные показатели фасадных плиток / М. И. Рыщенко, Г. С. Попенко, Г. В. Лисачук и др. // Исследования в области производства изделий строительной керамики. — 1984. — Вып. 4. — С. 65–71.

мических масс, содержащего наряду со щелочными оксиды щелочно-земельных металлов.

В ходе предварительных исследований были установлены некоторые особенности, присущие местному глинистому сырью. Так, легкоплавкие глины Беларуси являются неспекающимися и практически не имеют интервала спекшегося состояния. Они характеризуются полиминеральностью состава, содержанием значительного количества свободного кварца (до 35–38%) и красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ — 5–8%), а также наличием карбонатных включений (до 7%).

Отличительные особенности, присущие местным полиминеральным глинам, обуславливают их специфическое поведение при обжиге и отличия в структуре и свойствах керамического материала, полученного на их основе. Так, значительное количество карбонатов способствует образованию силикатов и алюмосиликатов кальция и магния при обжиге (в нашем случае анортита), что приводит к снижению усадки материалов. Повышенное содержание в глинах Fe_2O_3 при одновременном значительном количестве оксидов щелочных металлов способствует интенсивному растворению в расплаве содержащегося свободного кварца.

Составы опытных керамических масс, принятые для исследования, включали каолинито-гидрослюдистую глину месторождения "Лукомль" (Витебская обл.) и каолинито-гидрослюдисто-монтмориллонитовую глину месторождения "Гайдуковка" (Минская

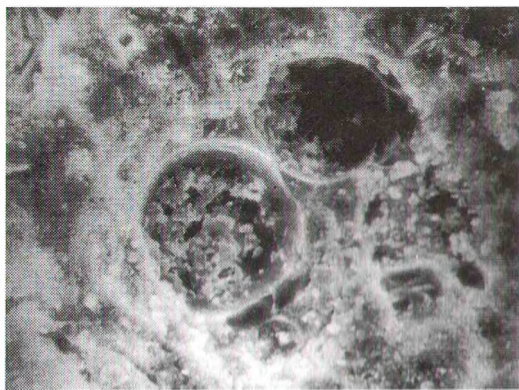


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок структуры керамических образцов, обожженных при температуре 975°C

обл.) [3]. В качестве щелочесодержащего компонента вводили тарный стеклобой, а в качестве компонента, содержащего щелочно-земельные оксиды, — нефелин-сиенит. На основе опытных масс с добавкой комплексного плавня пластическим способом отформованы образцы, которые были подвергнуты различным режимам термообработки.

Термический анализ шихт керамических масс показал, что при нагревании в них протекают процессы разложения и фазообразования, в целом закономерные для масс на основе полиминеральных глин. Это низкотемпературный эффект, который соответствует выделению молекулярной воды, последующие — удалению конституционной, гидроксильной воды, частичной аморфизации вещества, разрушению структуры каолинита, дегидратации гидрослюды, реакциям декарбонизации.

Исследуемые флюсующие добавки, вводимые в массы, заметного влияния на сдвиг тепловых процессов в сторону снижения температуры не оказывают. Вместе с тем установлено, что максимальное газовыделение в составах большинства керамических масс наблюдается при температуре 850°C, а для некоторых составов — при более низких температурах (820–850°C). Потери массы при этом составляют 3,5–4,8%. На основании термического анализа установлено, что рациональным режимом обжига изделий является процесс с изотермическими выдержками при температуре 850–900°C в течение 20–25 мин для более полного разложения карбонатных составляющих.

Известно, что изменение физико-химических свойств керамических материалов не только определяется химическим и минералогическим составами, но и зависит от особенностей формирующейся структуры изделий, полученных в результате обжига. Поэтому нами было также проведено исследование структуры образцов методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Результаты исследований показали, что основными кристаллическими фазами являются α -кварц, анортит и гематит, причем наибольшие пики принадлежат α -кварцу, что вполне закономерно, так как местные глины, как правило, содержат значительное количест-

во свободного кварца. При изменении составов опытных масс можно наблюдать, что с повышением содержания в массах каолинито-гидрослюдистой глины с примесью монтмориллонита месторождения “Гайдуковка” дифракционные максимумы, принадлежащие α -кварцу, заметно увеличиваются, что объясняется ее большей запесоченностью. Однако при этом интенсивность пиков гематита вначале уменьшается при снижении содержания в массах глины месторождения “Лукомль”, а затем резко возрастает. Также наблюдаются снижение интенсивности основного пика анортита ($d = 0,3204$ нм) при повышении в составах масс содержания глины месторождения “Лукомль” и незначительное увеличение этого пика в составах с глиной месторождения “Гайдуковка”. Вместе с тем при преобладающем содержании в массах данной глины рентгеноаморфность структуры несколько повышается.

Установлено, что наибольшая степень спекания достигается в интервале температур 950–980°C при использовании комплексного плавня при соотношении стеклобой : нефелин-сиенит, равном 1 : 1. При этом сумма ($RO + R_2O + Fe_2O_3$) составляет около 26%, сумма ($RO + R_2O$) — около 18% и соотношение $RO : R_2O$ — 1,95–2,00.

Образцы характеризуются отсутствием деформации и черной сердцевины. Окраска черепка однотонная красно-коричневого цвета и имеет однородную структуру на изломе.

Электронно-микроскопические снимки исследуемых керамических масс, обожженных при температуре 1000°C, позволили установить следующее. Структура образцов представлена частично оплавленными зернами кварца, стекловидной фазой и аморфизированной глинистой составляющей, образующейся в результате срастания обезвоженных пакетов каолинита и гидрослюды. Размер оплавленных зерен кварца, различимых на снимках, составляет 11–14 мкм. Для материалов характерно наличие пор, главным образом каналообразующих, размером 6–12 мкм. При увеличении в массах количества плавней характер пор меняется: обнаруживаются тупиковые поры размером 3–7 мкм. В образцах наблюдаются скопления мелких кристаллов, зональная структура которых свидетельствует об их неоднородности. Эти короткопризматические новообразования по морфологии можно отнести либо к анортитоподобной фазе, либо к первичному муллиту, появившемуся в твердой фазе из метакаолинита. Следует отметить, что кристаллизация новообразований в виде сростков кристаллов (рис. 1) происходит непосредственно в порах материала. Это свидетельствует о том, что границы раздела фаз, к которым относятся стекловидная фаза, аморфизированная глинистая составляющая и поры, являются определяющими в процессе кристаллизации данных керамических масс.

Несмотря на многообразие известных составов глазурей для декорирования майоликовых изделий, выбор их для применения в каждом конкретном слу-

чае, а особенно при использовании технологии однократного обжига, ограничен и требует проведения дополнительных исследований по согласованию глазурных покрытий с керамическими массами по ТКЛР, а также увязки процессов газовыделения из черепка с характером формирования промежуточного слоя в месте контакта керамика – глазурь и самого глазурного покрытия.

Анализируя взаимосвязь термических эффектов, наблюдающихся в глазурных покрытиях, следует отметить, что глазури, обладающие более низкой температурой размягчения, большей легкоплавкостью и более низкой вязкостью, способствуют лучшему выходу продуктов газообразования из керамического черепка через размягченный глазурный слой. Последний, в свою очередь, успевает ликвидировать дефекты глазурного покрытия, заплывая кратеры, наколы, вздутия и т.п.

На качественные характеристики покрытий однократного обжига положительно влияют глазури, содержащие 18–20% (по массе) и более B_2O_3 . Глазури, содержащие значительные количества SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 , имеют, очевидно, большую вязкость расплава, в связи с чем более склонны к дефектам поверхности.

Одна из особенностей процесса обжига керамических масс на основе полиминеральных глин — газовыделение в интервале температур 150–350°C, обусловленное как выгоранием органических и гумусовых включений, содержащихся в исходном сырье, так и процессами восстановления оксидов железа до двухвалентного состояния, а также за счет удаления механически связанной воды. В связи с присутствием в глинах гумуса и сульфатов в незначительных количествах газообразование в результате их разложения минимально и не оказывает существенного влияния на сплошность глазурного покрытия.

Эндозффект, обусловленный разложением карбонатов, у всех масс наблюдается в наиболее узком интервале температур с максимумом при 820–860°C. При этом он характеризуется значительной интенсивностью, что создает предпосылки наиболее значительного негативного воздействия на качество глазурного покрытия. Кроме того, в последний момент термообработки завершается удаление воздуха, связанное с повышением внутрипорового давления, особенно в тупиковых и открытых порах.

Таким образом, все процессы газовыделения в исследуемых массах заканчиваются при температуре около 900°C, поэтому необходима изотермическая выдержка при данной температуре, продолжительность которой должна составлять 20–30 мин.

Особенность формирования прозрачного глазурного покрытия оценивали сопоставлением числа газовых пузырьков, образующихся в глазурном слое при однократном и двукратном обжиге. Исследования проводили на растровом электронном микроскопе на участках свежих сколов глазурного покрытия. В качестве основных показателей развития пузырьков были приняты их мак-

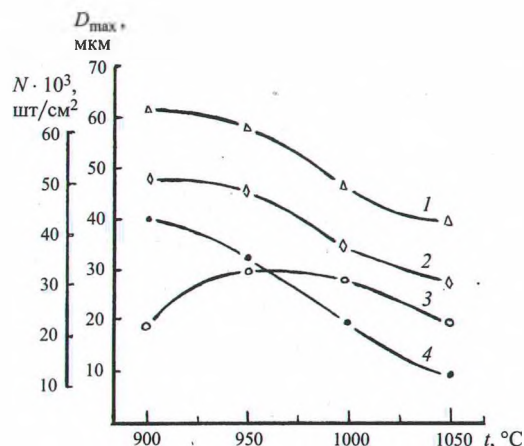


Рис. 2. Влияние температуры обжига на развитие пузырьков газовой фазы в структуре глазурного покрытия (выдержка 90 мин) 1 и 2 — максимальный диаметр пузырьков при двукратном и однократном обжиге соответственно; 3 и 4 — количество пузырьков всех размеров при двукратном и однократном обжиге соответственно

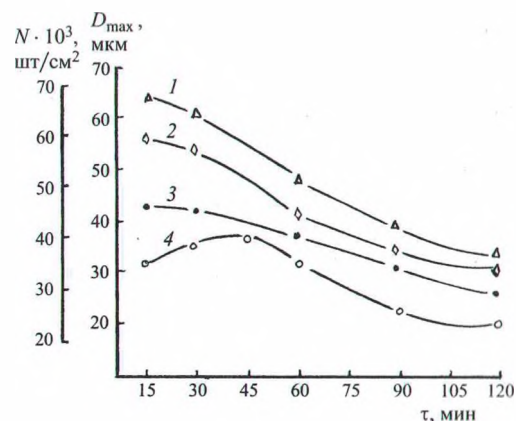


Рис. 3. Влияние длительности выдержки на развитие пузырьков газовой фазы в структуре глазурного покрытия (температура обжига 975°C) Обозначения те же, что на рис. 2

симальный размер и общее число пузырьков преобладающих размеров на площади 1 см². Подсчет общего числа пузырьков выполняли по мерительной шкале микроскопа, позволяющей при максимальном увеличении выделить на исследуемом объекте площадь поверхности 0,0002 см². На данной площади определяли число пузырьков преобладающего размера. Умножая результат на 5000, получали число пузырьков на площади 1 см². Основным дефектом покрытия явились наколы, которые, согласно данным работы [4], образуются при критическом диаметре пузырьков, превышающем 20 мкм, и составляют до 5 шт. для двукратного и 3–8 шт. для однократного обжига.

На рис. 2 и 3 приведена зависимость принятых показателей развития пузырьков в глазурном слое от температурно-временных параметров обжига прозрачных покрытий на основе стекла состава $10Na_2O \cdot 5CaO \cdot 20B_2O_3 \cdot 7,5Al_2O_3 \cdot 57,5SiO_2$. Отмечается, что как при двукратном, так и при однократном обжиге глазурованных изделий число пузырьков всех размеров

уменьшается с ростом температуры термообработки. Причем максимальный диаметр пузырьков при двукратном обжиге сначала увеличивается, затем в интервале температур 950 – 1050°C уменьшается. Для однократного обжига это снижение носит более плавный характер с постепенным закономерным уменьшением как числа пузырьков, так и их максимальных размеров.

Что же касается развития пузырьков в покрытии в зависимости от длительности выдержки при максимальной температуре, то с увеличением выдержки число пузырьков сокращается в обоих случаях, однако характер уменьшения сохраняется аналогично указанной зависимости.

Таким образом, увеличение продолжительности термообработки при оптимальной температуре обжига приводит к достаточной гомогенизации покрытия за счет уменьшения объема газовой фазы как при двукратном, так и при однократном обжиге, присутствие которой не только снижает прозрачность покрытий, но и обуславливает развитие наиболее распространенного дефекта — наколов глазури.

Исследование физико-химических свойств глазурных прозрачных покрытий показало, что их ТКЛР находится в пределах $(48...56) \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, температура начала размягчения составляет 640 – 670°C.

Использование разработанных составов масс на основе сочетания двух и более полиминеральных глин с включением отошающих и флюсующих добавок позволяет получать после сушки малоусадочный прочный полуфабрикат изделия, способный противостоять размоканию при нанесении глазурного покрытия. В связи с этим нами были разработаны основные технологические режимы однократного обжига для полу-

чения майоликовых изделий на основе синтезированных составов масс и проведена промышленная апробация разработанных составов масс и глазурей и технологии однократного обжига в условиях ОАО “Белхудожкерамика”.

Была выпущена партия изделий следующего ассортимента: тарелки, салатницы, пепельницы, горшки для цветов и др. Изготовление опытной партии и приемочные испытания образцов показали пригодность предложенного состава массы и указанных режимов для производства глазурованных майоликовых изделий методом однократного обжига, который осуществлялся в трехканальных электрических печах. Водопоглощение изделий после второго обжига составляло 13 – 16%, общая усадка — 3,0 – 4,5%, ТКЛР — $(6,2...7,1) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, что соответствует показателям изделий, полученных по технологии двукратного обжига.

Таким образом, разработана технология изготовления глазурованных майоликовых изделий, позволяющая получать качественные изделия по энергосберегающей технологии однократного обжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raht I., Netik P. Vliv prostredi zvlaste vlhkosti na pevnost keramiky // Sklar a keram. — 1984. — V. 34. — S. 199 – 201.
2. Murray M. Y. The Fast Firing of Ceramic Products // 7-th Austral Ceram. Conf. Proceedings. — Sydney, 1976. — P. 27 – 28.
3. Левицкий И. А., Бирюк В. А. Керамические массы для майоликовых изделий с улучшенными физико-химическими свойствами // Стекло и керамика. — 1997. — № 6. — С. 13 – 16.
4. Финкель В. А., Беренштейн П. И. Развитие пузырьков газовой фазы в структуре глазурного покрытия для облицовочных плиток в зависимости от температуры обжига и длительности выдержки // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1981. — С. 109 – 114.

ОАО НПО “Композит” предлагает услуги по проведению обжигов в печи “Кпяйн”

Рабочее пространство	315 × 400 мм
Среда	Аргон, азот
Температура	До 2200°C
Давление	До 100 атм

Приглашаем к сотрудничеству!

Контактные телефоны:

(095) 513-21-44, 516-05-78 (отдел керамики)