

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФРИТТОВАННЫХ ЦВЕТНЫХ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛАЗУРЕЙ

Левицкий И. А., Поддубный И. А.

Белорусский государственный технологический университет

Учитывая дефицит топливно-энергетических ресурсов в производстве керамических изделий все шире применяются нефриттованные энергосберегающие покрытия, что обеспечивает значительное сокращение затрат на плавление глазурных шихт и снижает выбросы в атмосферу продуктов сжигания топлива.

Среди майоликовых изделий, производимых предприятиями Беларуси, значительную долю выпуска составляют цветочные горшки и изделия декоративно-бытового назначения, к которым не предъявляются повышенные требования по термостойкости, химической устойчивости и другим показателям, характерным для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Целью данной работы явился синтез цветных легкоплавких нефриттованных глазурей с использованием в качестве основного компонента отходов магнитного обогащения железных руд Околовского месторождения Минской области, предполагаемого к разработке. Отходы являются продуктом обогащения железистых кварцитов и по минералогическому составу представлены преимущественно амфиболами, гнейсами, железистыми кварцитами и другими породами [1–2].

Шихта глазурных суспензий включает также нефелиновый сиенит, колеманит, и глину огнеупорную с помощью которых осуществлялось введение основных оксидов, обеспечивающих формирование стекловидного глазурного слоя на керамической основе.

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Выбранные для исследования сырьевые композиции содержали компоненты в следующем интервале, %: нефелин-сиенит – 10–45; колеманит – 25–55; отходы обогащения железных руд – 20–50. Количество глины “Гранитик–Веско” было постоянным для всех составов и составляло 10%.

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов, %*

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	П.П.П.
Нефелин-сиенит	44,37	29,66	0,07	3,30	—	—	0,43	2,2	11,94	7,67	—	0,36
Колеманит	5,59	0,34	0,07	—	—	—	2,58	23,2	0,26	—	36,35	31,36
Отходы магнитного обогащения железных руд	51,60	6,47	0,23	9,05	16,37	0,25	4,37	6,93	1,10	0,45	—	2,32
Глина "Веско-Гранитик"	52,58	32,84	1,2	0,79	—	—	1,24	0,17	0,8	1,5	—	8,88

Приготовление глазурей осуществлялось из предварительно высушенных при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы сырьевых материалов, которые затем измельчались до размеров зерен, не превышающих 1 мм. Глазурные суспензии готовились методом мокрого помола при влажности 45–50%.

Тонина помола регулировалась остатком на сите №0063К в количестве не более 1%. Приготовленные глазурные суспензии наносились на поверхность образцов майоликовых изделий, обожженных на утиль при температуре $900 \pm 20^\circ\text{C}$, методами окунания и полива. Водопоглощение керамического черепка составляло 15–18%. После проведения сушки глазурованные образцы обжигались при температуре $950\text{--}1050^\circ\text{C}$ в электрической печи с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч. Необходимо отметить, что более качественные глазурные покрытия сформировались при температуре обжига $1000 \pm 20^\circ\text{C}$, которая является оптимальной для данной серии составов.

* - здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

Визуальная оценка глазурных покрытий после обжига показала, что цветовая гамма покрытий характеризуется большим разнообразием. Преобладают покрытия темных, преимущественно коричневых и синевато-зеленых оттенков. Большинство глазурей имеют равномерный зеркальный разлив.

Спектры отражения глазурных покрытий, снятые на спектрофотометре СФ-18, показывают, что доминирующая длина волны исследуемых глазурей лежит в пределах 400–590 нм, что соответствует синему (430–480 нм), а также желтому (560–590 нм) цветам. Чистота тона покрытий составляет 6–36%. Насыщенность окраски зависит от концентрации красящих оксидов, прежде всего оксидов железа, содержащихся в сырьевых материалах, главным образом в отходах магнитного обогащения железных руд. При увеличении содержания красящих оксидов (FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO) покрытия отличаются более темным тоном. Большинство глазурных покрытий имеют зеленоватый оттенок, что может быть связано с переходом железа Fe^{3+} в Fe^{2+} . Исследованием блеска покрытий с помощью блескомера фотоэлектрического ФБ-2 установлено, что его значения лежат в пределах 22–86%. Наиболее существенное влияние на значения блеска оказывает Colemanit, оптимальное количество которого находится в интервале 30–45%, а также нефелин – сиенит, вводимый в количестве 20–35%.

Знание величины температурного расширения материалов имеет большое практическое значение. Чем выше значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), тем ниже его термическая стойкость. Большое значение оказывает не только величина ТКЛР при определенной температуре, но равномерность процесса расширения на всей стадии нагревания. Кроме того, по характеру изменения ТКЛР при нагревании можно косвенно судить о происходящих структурных изменениях в материале.

Исследование ТКЛР синтезированных глазурей показывает, что экспериментальные значения находятся в интервале $(58,5-78,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при значении этого показателя для керамической основы $(57-68) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При сопоставлении расчетных и экспериментальных значений разница составляет $(2-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Такое различие значений ТКЛР объясняется отличием структуры глазурей от структуры классического стекла, для которого применяется методика А.А. Аппена [3].

На основании анализа ТКЛР нефриттованных глазурей от состава можно сделать следующие выводы: четко прослеживается влияние нефелин-сиенита на величину ТКЛР. Повышение содержания нефелин-сиенита закономерно увеличивает ТКЛР, т.к. повышается количество оксидов Na_2O и K_2O , способствующих резкому росту его величины. Увеличение содержания колеманита понижает значения ТКЛР при неизменном количестве отхода магнитного обогащения железных руд. Однако, если изменяется соотношение отхода магнитного обогащения железных руд и колеманита, то введение последнего даже несколько увеличивает значение ТКЛР. Данный факт может объясняться одновременным привнесением колеманитом наряду с B_2O_3 оксида кальция, который значительно повышает значение линейного термического расширения.

Согласно нормативам СТБ 841–2003 /10/ количество теплосмен для глазурованных изделий должно быть не менее четырех.

Несмотря на различие величин ТКЛР некоторых составов глазурного слоя и керамической основы, все образцы показали высокие результаты, превышающие требования стандарта и составляющие от 7 до 10 теплосмен. Более высокие значения термостойкости наблюдаются для составов, характеризующихся повышенным содержанием оксидов алюминия и кремния, вносимых в основном отходами магнитного обогащения железных руд и нефелин-сиенитом, снижающих склонность к цеку. Увеличению термостойкости способствует наличие кристаллов фазы гематита, улучшающих работу покрытий при сжатии в процессе резкого охлаждения.

Микротвердость глазурей находится в интервале 5085–6204 МПа, и ее значение повышаются при увеличении в составе глазурей содержания отходов магнитного обогащения железных руд и в меньшей степени – нефелин-сиенита. В первом случае данный факт можно объяснить формированием кристаллических фаз, в первую очередь гематита, твердость которых выше, чем у стекла. Кроме того, привнесение обоих компонентов обеспечивает рост содержания оксида кремния SiO_2 , компенсирующего влияние оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих низкие значения микротвердости. С увеличением содержания колеманита значения микротвердости закономерно понижаются.

Дифрактограммы некоторых исследованных глазурных по-

крытий приведены на рис. 1.

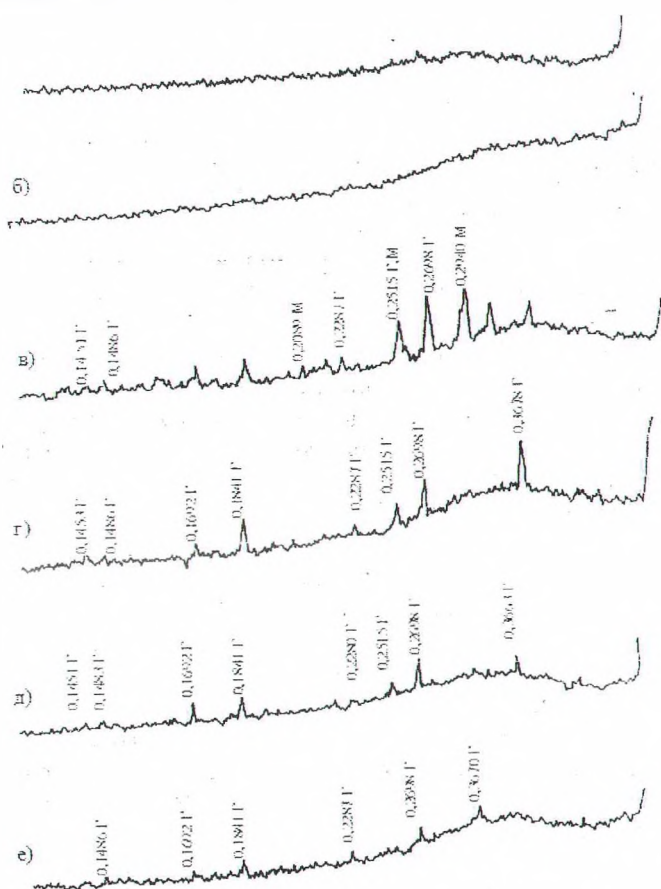


Рисунок 1 – Дифрактограммы синтезированных глазурей, содержащих отходы обогащения железных руд, %: а,б – 10 и 15; в – 50; г – 35; д – 25; е – 20.

Данные рентгенограмм показывают, что кристаллическая фаза глазурей представлена в основном образованиями гематита. Это указывает на то, что в процессе формирования покрытия отходы магнитного обогащения железных руд полностью не растворяются в расплаве, а частично сохраняются в виде отдельных оплавившихся зерен гематита.

Интенсивность пиков фазы гематита у исследованных образцов различна, что обусловлено изменением процентного содержания отходов обогащения железных руд в шихте.

Большая часть глазури является рентгенаморфными веществами. Сильнее всего это проявляется для составов с максимальным содержанием колеманита и минимальным количеством (25% и более) "хвостов" магнитной сепарации железных руд, т. к. оксид бора способствует образованию стекловидного расплава.

По данным ДТА для всех составов можно определить ряд схожих термических эффектов. При температуре 40–280 °С отмечается эндоэффект, обусловленный удалением гигроскопической влаги из шихты. Далее наблюдается эндоэффект с глубоким минимумом при температуре 380–420 °С, который объясняется дегидратацией колеманита, глинистых минералов и минералов группы хлоритов, присутствующих в отходах обогащения железных руд. Отличие содержания колеманита проявляется на глубине данного эндотермического эффекта. Небольшой эндоэффект с температурой 550 °С характеризуется удалением конституционной воды из глинистых минералов. Дегидратация цеолитной воды нефелин-сиенита происходит при температурах от 750 до 820 °С, что отображено в виде эндоэффекта. Максимум при 950 °С соответствует формированию собственно глазурного слоя.

С помощью оптического микроскопа получены изображения объекта и определены размеры и форма дефектов, характер поверхности образца. При 100-кратном увеличении на поверхности некоторых образцов видны многочисленные пузыри, поры и наколы, образующиеся при разложении сырьевых материалов. Недостаточное время выдержки глазури при максимальной температуре обжига не позволило выйти пузырям газа на поверхность покрытия. Кроме того, наблюдается большое количество пятен светло-зеленого цвета, расположенных внутри стекломассы, свидетельствующих о недостаточной гомогенности образующегося стекловидного покрытия.

Электронно-микроскопические снимки поверхности скола образцов глазури, полученные с помощью электронного микроскопа, подтверждают данные рентгенофазового анализа (рис.2). Снимки полупрозрачных покрытий фиксируют образование крупных кристаллов, их сростков неправильной формы, достигающих размеров от 0,5 до 2 мкм. На электронно-микроскопических снимках с высоким (более 30%) содержанием отходов магнитного обогащения видны еще более крупные сростки кристаллов гематита на поверхности образца в виде

конгломератов размером до 3 мкм и более.

Для установления структурных особенностей проведена ИК-спектроскопия термообработанных глазурей для различных составов. Анализ ИК-спектров показал, что их характер для обоих составов аналогичен. Отличие заключается только в интенсивности поглощения полос.

На спектрах имеются четыре широких полосы поглощения в области 300–600, 830–1200, 1200–1500 и 3000–3700 см^{-1} . Первые две полосы можно отнести к валентным и деформационным колебаниям связей Si–O–Si соответственно в цепочечных и ленточных структурах. Данные по спектрам минералов группы роговой обманки (куммингтонит, актинолит, тремолит) свидетельствуют о наличии интенсивных, частично перекрывающихся, полос в области 900–1000 см^{-1} (в данном случае 965, 1082 см^{-1}) и группы менее интенсивных полос в области 640–780 см^{-1} (в данном случае 640, 695 см^{-1}).

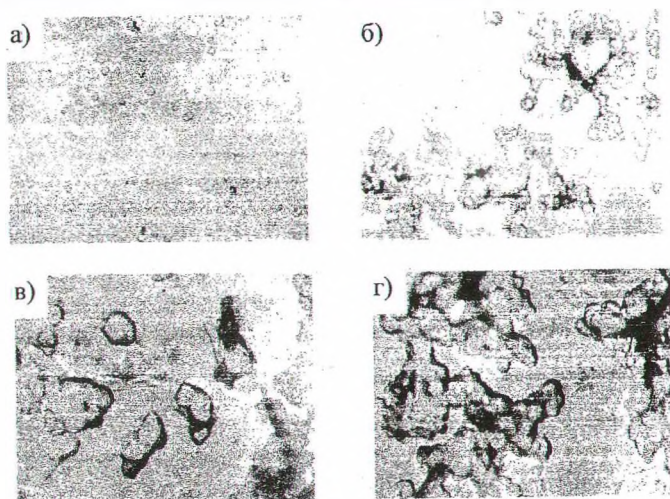


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки глазурных покрытий, содержащих отходы обогащения железных руд, %: а) 25; б) 35; в) 40; г) 50.

Интенсивные полосы с максимумами 372, 397, 470, 513 см^{-1} , по-видимому, обусловлены колебаниями атомов в связи Me–O и деформационными колебаниями лент кремнийкислородных тетраэдров. Сдвоенные полосы с максимумами 760, 798 см^{-1} характерны для кварца. Следует отметить, что точная идентификация полос поглощения затруднена, так как многие максимумы могут соответствовать сразу нескольким группировкам. Например, максимум

695 см^{-1} может также обуславливаться колебаниями связей В–О в группах $[\text{BO}_3]$. Полосы поглощения с максимумами 1228, 1270, 1337, 1367, 1433 см^{-1} принадлежит колебаниям атомов трехкоординированного бора в группировке $[\text{BO}_3]$ ($1250\text{--}1550\text{ см}^{-1}$). Проведенные исследования указывают на сохранение структурных группировок, характерных для отходов магнитного обогащения железных руд [1], в стеклорасплаве покрытий.

Критериями для оптимизации составов служили полученные свойства образцов глазури и их химический состав. Что касается свойств, приоритетными являлись внешний вид, блеск и ТКЛР, а следовательно и термостойкость. При рассмотрении шихтового состава глазурей желательным являлось максимальное использование отходов мокрого магнитного обогащения.

Лучшим образом вышеперечисленным факторам соответствуют составы, содержащие, %: нефелин-сиенит – 30–35, колеманит – 20–25, отходы магнитного обогащения железистых руд – 35–40, глина “Гранитик-Веско” – 10.

Блеск покрытия оптимальных составов составляет 70%, ТКЛР – $(63\text{--}65) \cdot 10^{-7}\text{ К}^{-1}$, термостойкость – $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 циклов), микротвердость – 6050 МПа. Фазовый состав характеризуется наличием кристаллов гематита.

Глазурь оптимального состава прошла апробацию на возможность декорирования майоликовых изделий в производственных условиях ОАО “Белхудожкерамика”.

Экономический эффект от замены фриттованной глазури, используемой на ОАО “Белхудожкерамика”, на разработанную нефритованную составит 68,7 млн. руб. на выпуск продукции в объеме 400 тыс. шт. изделий в год.

Литература

1. Левицкий, И.А. Комплексное исследование продуктов обогащения железных руд для получения силикатных материалов / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, Ю.А. Климош // Стекло и керамика. – 2004. – №12. – С.20–22

2. Фазовые и структурные преобразования в амфиболах и глауконитах Беларуси и продуктах их техногенеза // И.А. Левицкий и [и др.] // Материалы XVI международного совещания по кристаллохимии и рентгенографии минералов, Миасс, 02–06 июля 2007г. – Миасс, 2007. – С. 336–338

3. Апшен, А.А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.