

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЕМАНИТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФРИТТОВАННОЙ ГЛАЗУРИ

Н. В. Мазура, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Улучшение качества покрытий для санитарных керамических изделий при одновременном расширении сырьевой базы и снижении их стоимости остается актуальной задачей современного керамического производства. Одним из показателей, требующих совершенствования, является повышение качественных и эстетических характеристик глашеного глазурного покрытия, поэтому специалисты находятся в непрерывном поиске эффективных составов и компонентов, оказывающих влияние на улучшение этих характеристик.

Настоящее исследование посвящено получению блестящих глашеных покрытий для санитарных керамических изделий высокотемпературного обжига с добавкой в качестве борсодержащего компонента природного минерала — колеманита $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поставляемого государственной компанией “Eti Mine Works G.M.” (Турция). Эта компания создана в 1935 г. и является крупнейшей в Турции, занимающейся добычей и переработкой природных ископаемых. Компания производит и поставляет потребителям ряд обогащенных минералов и очищенных продуктов бора, таких как концентрированные колеманит, улесит, тинкал, очищенные бура пятиводная “Этибор-48”, бура десятиводная, бура безводная, борная кислота.

Созданная в 1982 г. в Финляндии, дочерняя компания “Ab Etiproducts Oy” в настоящее время располагает эксклюзивными правами продажи продукции компании “Eti Mine Works G.M.” в России и СНГ, странах Балтии и Скандинавии.

Колеманит — интересный, но пока малоизученный борсодержащий материал, практически не используемый в керамической промышленности. Поэтому научный и практический интерес представляет его комплексное исследование и выявление закономерностей влияния колеманита на физико-химические свойства стеклокристаллических глазурных покрытий, их фазовый состав и эстетические характеристики.

Колеманит может быть представлен различными морфологическими образованиями: кристаллами от коротко- до длинностолбчатых, жемами от зернистых до сплошных агрегатов белого, серого либо желтоватого цветов. Колеманит характеризуется стекляннным блеском, твердостью 4,0–4,5, плотностью 2420–4200 кг/м³ и совершенной спайностью. При нагревании он растворяется в соляной кислоте, в воде нерастворим. К сопутствующим минералам относятся гипс CaSO_4 , кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бура $4[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})]$, улесит $\text{NaCa}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_3\text{B}_2\text{O}_7(\text{OH})_4]$. Колеманит изве-

стен как продукт изменения пандермита $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{B}_4\text{BO}_7(\text{OH})_5]$.

Структура колеманита (рис. 1) представлена бесконечными цепочками из связанных между собой треугольников $[\text{BO}_3]$ и тетраэдров $[\text{BO}_4]$. Одно звено цепочки имеет состав $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]^{-2}$ и построено из двух тетраэдров $[\text{BO}_4]$ и одного треугольника $[\text{BO}_3]$, которые соединяются общими вершинами, образуя замкнутое кольцо. Между цепочками находятся атомы кальция и молекулы воды. Каждый атом кальция расположен в середине полиэдра неправильной формы, образованного четырьмя атомами кислорода (или гидроксильными группами) и одной молекулой воды. Атомы кальция связывают отдельные борокислородные цепочки в слои. Эти атомы вместе с гидроксильными группами и молекулами воды соединяют соседние слои друг с другом [1].

Используемый в нашей работе колеманит имеет следующий химический состав (%): 5,66 SiO_2 , 36,54 B_2O_3 , 0,35 Al_2O_3 , 23,49 CaO , 2,61 MgO , 0,30 Na_2O , 30,98 п.п.п.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 2) показали, что исследуемый исходный материал в процессе нагрева претерпевает ряд превращений. Так, в

* Здесь и далее — массовое содержание.

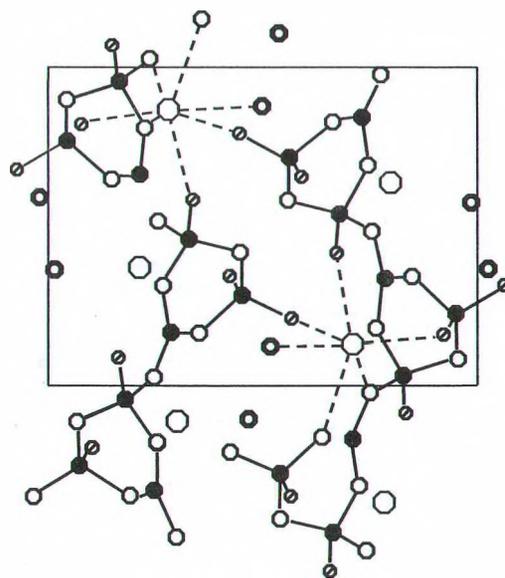


Рис. 1. Кристаллохимическая структура колеманита
 ○ — Ca; ○ — O; ⊙ — OH; ⊙ — H₂O; ● — B

интервале температур 310 – 420 °С наблюдается ступенчатый эндотермический эффект с минимумами при 360 и 380 °С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается появлением экзотермического эффекта с максимумом при 710 °С. Общие потери массы составляют 23 %.

Для определения природы протекающих процессов проведен рентгенофазовый анализ исходного колеманита, а также термообработанного при температурах 400 и 800 °С, осуществленный с помощью дифрактометра D8 фирмы “Bruker” (Германия). Динамика фазовых превращений исследуемого материала при нагреве приведена на рис. 3. Исследования показали, что исходный сырьевой компонент представлен в основном минералом колеманитом, в незначительном количестве фиксируется наличие кальцита CaCO_3 . В процессе термообработки сырье претерпевает ряд превращений: при температурах 360 и 380 °С происходит полное разрушение структуры колеманита, сопровождающееся его переходом в аморфное состояние при сохранении первоначального количества CaCO_3 , а при 710 °С наблюдается экзотермический эффект, соответствующий образованию нового кристаллического соединения — бората кальция.

Борный ангидрид B_2O_3 является сильным плавнем и в составе глазурей выполняет следующие функции: инициирует образование расплава на ранних стадиях термообработки; снижает вязкость и поверхностное натяжение глазурного стекла, способствуя тем самым быстрому созреванию покрытия и образованию гладкой поверхности; уменьшает ТКЛР глазури, что очень важно при производстве санитарных керамических изделий, изготавливаемых из полуфарфоровых масс и соответственно характеризующихся сравнительно низкими значениями данного показателя; увеличивает показатель преломления и улучшает внешний вид глазури; повышает химическую стойкость [2].

На основании всего вышесказанного как борсодержащий природный материал колеманит представляется весьма перспективным компонентом для использования в сырьевых композициях при производстве высококачественных глазурных покрытий.

Следует отметить, что в данной работе помимо колеманита исследовалась возможность применения традиционного в области производства глазурей борсодержащего компонента — бората кальция. Экспериментально установлено, что наиболее приемлемыми по качеству сформировавшегося покрытия являются глазури, полученные с использованием колеманита. Борат кальция при приготовлении глазурного шликера оказывает негативное влияние на реологические свойства суспензии, вызывая ее оседание и цементацию, что в производственных условиях недопустимо, поскольку затрудняет слив глазури из мельницы после помола и последующую ее транспортировку по шликеропроводам, а также нанесение на полуфабрикат изделий с помощью роботов.

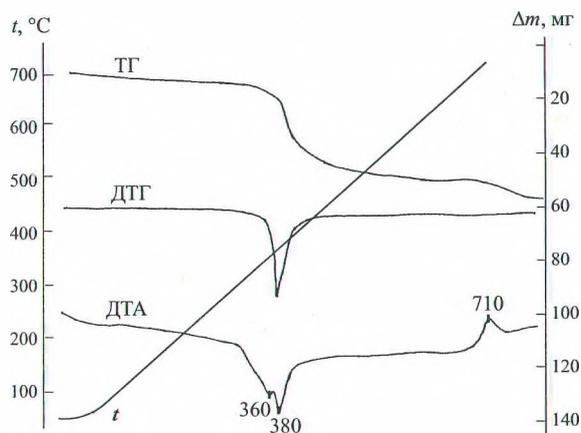


Рис. 2. Термограмма колеманита

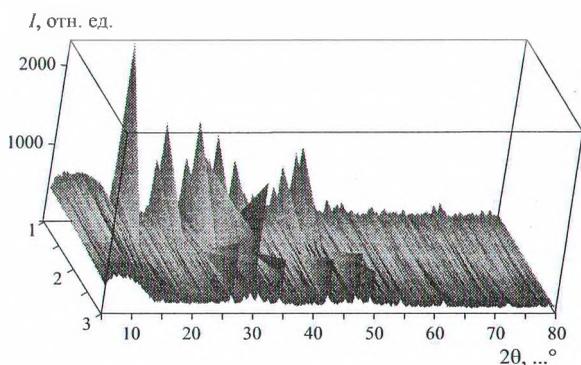


Рис. 3. Динамика фазовых превращений колеманита при нагреве 1 — исходный колеманит; 2 и 3 — колеманит, термообработанный при 400 и 800 °С соответственно

Для исследований в качестве базового выбран ранее разработанный состав нефритовой глушеной глазури [3], содержащий чупинский пегматит, кварцевый песок, циркобит, волластонитовый концентрат, белгородский мел, огнеупорную глину “Веско-Гранитик” и глуховецкий каолин. Следует отметить, что вместо обычного кварцевого песка в наших исследованиях использовался пылевидный молотый кварц следующего гранулометрического состава (%): остаток на сетке № 016 – 0,50, № 010 – 1,25, № 0063 – 1,92; просев через сетку № 005 – 90,53. Эта замена обусловлена тем, что в нефритованных глазурях процесс стеклообразования происходит в ходе обжига, что обеспечивает лучшую гомогенизацию образующегося глазурного расплава, более полное растворение зерен кварца при обжиге и, соответственно, повышение качества формирующихся покрытий.

Для исследования влияния колеманита на свойства стеклокристаллических покрытий для санитарных керамических изделий осуществлен их синтез при введении колеманита в состав шихтовых композиций в количестве от 3 до 15 % (сверх 100 %) с шагом варьирования 3 %.

С целью обеспечения требуемых реологических характеристик глазурной суспензии в ее состав вводили триполифосфат натрия. Для получения чисто бело-

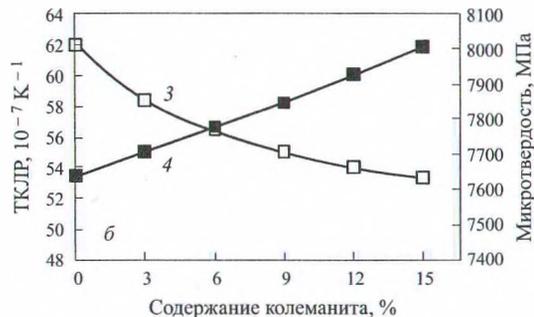


Рис. 4. Зависимость декоративно-эстетических характеристик (а) и физико-химических свойств (б) глазурных покрытий от содержания колеманита в шихте (сверх 100 %) 1 — блеск; 2 — белизна; 3 — ТКЛР; 4 — микротвердость

го цвета при искусственном освещении в состав шихты дополнительно вводили сернокислый кобальт. Триполифосфат натрия и сернокислый кобальт добавляли сверх 100 % составляющих глазури.

Глазурь готовили по традиционной керамической технологии до тонины помола 0,4 – 0,6 % на сетке № 0045 с последующим нанесением суспензии на высушенный до остаточной влажности не более 1 % полуфабрикат санитарных керамических изделий. Глазурованные образцы обжигали в течение 22 ч с выдержкой 1,5 ч при максимальной температуре $1180 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ в туннельной печи фирмы “Sacmi” ОАО “Керамин”.

Визуальная оценка образцов показала, что введение колеманита существенно снижает температуру плавления глазури, о чем свидетельствует появление стекловидной фазы при более низкой температуре термообработки, составляющей примерно $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ против $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ без использования указанного компонента. Помимо этого, наблюдается явное улучшение разлива глазури и снижается количество дефектов, прежде всего наколов, устранение которых является основной и пока не решенной проблемой при производстве санитарных керамических изделий. Образцы отличаются повышенной белизной, достигающей 89 %, не только вследствие высокой степени глушения, но и за счет формирования поверхности высокого качества.

Показатели блеска и белизны определены с помощью блескомера фотоэлектрического БФ-2. Измерение ТКЛР всех опытных образцов проведено на электронном dilatометре DIL 402PC (“NETZSCH”, Германия). На рис. 4 приведены зависимости показателей блеска, белизны и ТКЛР покрытий от количества вводимого колеманита и, соответственно, V_2O_5 .

Установлено, что при введении до 6,0 % (сверх 100 %) колеманита наблюдается повышение блеска и белизны покрытий, что объясняется несколько более ранним появлением жидкой фазы и уменьшением ее вязкости. При таком содержании колеманита обеспечивается наиболее рациональное сочетание кристаллической и стекловидной фаз покрытий, они характеризуются достаточной степенью заглушенности и обладают высоким блеском. Введение более 12,0 % колеманита приводит к пережогу глазури при температуре обжига $1200 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$, вызванному образованием бо-

лее легкоплавкой маловязкой стекловидной фазы, и значительному снижению блеска покрытий.

ТКЛР находится в пределах $(53 \dots 62) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, уменьшаясь по мере повышения содержания V_2O_5 . Введение многозарядных ионов с малым координационным числом по кислороду, таких как бор, приводит к использованию ими слабосвязанного кислорода оксидов щелочных металлов для построения своей координационной сферы. В результате возрастает суммарная прочность связей в глазури и, как следствие, ТКЛР имеет выраженную тенденцию к уменьшению.

Анализ взаимосвязи физико-химических характеристик составов опытных глушенных глазури с добавлением колеманита показал, что повышение микротвердости и снижение ТКЛР покрытий происходит по мере увеличения в их составе количества V_2O_5 , вводимого колеманитом.

Анализируя исследованные свойства, можно сделать вывод о том, что максимальными значениями декоративно-эстетических характеристик (блеск, белизна) и физико-химических свойств (микротвердость, согласованность ТКЛР керамической основы и глазурного покрытия, разлив, укрывистость) обладают составы с содержанием 3 – 6 % колеманита.

Определение термостойкости изделий является косвенным методом контроля согласованности глазури и керамической основы. Установлено, что все исследуемые глазурные покрытия обеспечивают требуемую термостойкость: после двукратного кипячения в 50%-ном растворе хлорида кальция на образцах при их визуальном осмотре не обнаружено волосных трещин (цека), посечек и прочих повреждений.

Исследование химической стойкости, определяемой путем выдержки образцов в течение 1 ч параллельно в трех растворах (20%-ной H_2SO_4 , 20%-ной HCl и 5%-ном KOH), показало соответствие глазури требованиям, предъявляемым нормативной документацией.

Как известно, во многом качество покрытия связано с температурой плавления глазури и вязкостью глазурного расплава при максимальной температуре обжига, которая в значительной степени определяет смазывающую способность покрытия, существенно влияет на процесс впитывания расплава керамической



Рис. 5. Зависимость длины растекания глазури от содержания колеманита в шихте (сверх 100 %)

основой. Кроме того, вязкость сказывается и на степени заглушенности покрытий, влияя на процессы формирования кристаллических фаз [4]. Так, с одной стороны, повышенная вязкость тормозит процесс образования и роста кристаллов, способствуя тем самым сохранению стеклообразного состояния глазури, а с другой — низкая вязкость не обеспечивает достаточной кристаллизации покрытия, так как препятствует разделению фаз и образованию микрогетерогенной структуры. Следовательно, вязкость является очень важным технологическим параметром, который следует учитывать при синтезе покрытий.

Косвенное измерение вязкости осуществляли путем определения длины растекания глазурного расплава по наклонной поверхности полуфабриката неглазурованного санитарного фарфора. Эталоном служила глазурь, используемая в ОАО «Керамин», с длиной растекания 35 – 40 мм. Результаты измерений (рис. 5) показали, что при содержании 3 и 6 % колеманита длина растекания составляет 35 и 38 мм соответственно, что удовлетворяет предъявляемым требованиям и служит критерием выбора оптимального количества колеманита в составе сырьевых композиций.

В результате рентгенофазового анализа установлено, что во всех образцах исследуемых покрытий

основной кристаллической глушащей фазой является циркон $ZrSiO_4$. В незначительных количествах присутствует волластонит $CaSiO_3$ и α -кварц $\alpha-SiO_2$, причем интенсивность их дифракционных максимумов с увеличением количества колеманита уменьшается, что можно объяснить снижением температуры образования стеклообразной фазы и увеличением ее количества за счет роста содержания вводимого колеманитом V_2O_5 , способствующего интенсификации процесса. Снижение интенсивности характеристических максимумов циркона можно объяснить тем, что уменьшение вязкости образующегося глазурного расплава способствует некоторой аморфизации частиц $ZrSiO_4$.

Таким образом, колеманит, являясь природным сырьевым борсодержащим компонентом, способствует при обжиге уменьшению вязкости глазурного расплава и расширению интервала глазурирования за счет снижения температуры начала образования жидкой фазы с 1150 до 1000 °С и не оказывает негативного влияния на реологические свойства глазурной суспензии. При сохранении комплекса необходимых физико-химических свойств, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к нефритованным глушеным глазурным покрытиям для санитарных керамических изделий, улучшаются декоративно-эстетические характеристики — блеск (87 %) и белизна (89 %).

Заводские испытания в условиях ОАО «Керамин» показали перспективность использования колеманита в составе глушенных нефритованных глазурей для санитарных керамических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев: Наукова думка, 1966. — 547 с.
2. Стивенсон Дж. П. Бораты в производстве стекла // Стекло и керамика. — 1994. — № 7–8. — С. 45–50.
3. Мазура Н. В., Левицкий И. А. Использование волластонита в составе нефритованных циркониевых глазурей // Стекло и керамика. — 2006. — № 8. — С. 22–25.
4. Анпен А. А. Химия стекла. — Л.: Химия, 1970. — 352 с.

Вниманию подписчиков!

Подписаться на журнал «Стекло и керамика» можно в любом отделении связи

по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ «ПРЕССА РОССИИ»

Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы

Индекс журнала **70881**

Журнал в розничную продажу не поступает

Для вашего удобства мы предлагаем возможность подписки через редакцию с любого номера.

Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3, к. 302

Тел./факс: (495) 495-39-76. E-mail: st.ceram@rctu.ru. www.glass-ceramics.ru

