

Именно формирование гематита придает образцам красно-оранжевую окраску.

Оценка качества образцов полученных с использованием золоотходов позволила установить их существенное влияние на окраску материалов. Так, при температуре обжига 1000°C, образцам на основе глины «Осетки» с минимальным содержанием золоотходов соответствовала красно-кремовая окраска, а с максимальным содержанием золы – розово-желтая.

Отмечено также положительное влияние золоотходов на основные эксплуатационные характеристики керамических материалов, которые предопределяют их использование в качестве стеновых изделий. Определение опытных образцов на морозостойкость показало, что они могут выдерживать около 40 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует марке морозостойкости F 35.

Сравнительная характеристика опытных образцов полученных разными методами окрашивания приведена в таблице.

Таблица - Свойства образцов оптимальных составов

Наименование показателя	Значение показателя для образцов	
	с использованием сочетания глины	с использованием золоотходов
Температура обжига, °С	1000	1000
Визуальная окраска	красно-коричневая	розово-желтая
Водопоглощение, %	10,5	13,2
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1850	1780
Открытая пористость, %	19,2	23,1
Предел прочности при сжатии, МПа	20,5	17,8

На основании результатов проведенных исследований показана реальная возможность получения керамического кирпича с улучшенными эксплуатационными свойствами и хорошими цветовыми характеристиками.

УДК 666.11.01:666.123.2/3 (476)

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;

С.Е. Баранцева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;

Н.В. Мазура, ассист., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

НАПРАВЛЕННОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ – КРИТЕРИЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРЕБУЕМЫХ СВОЙСТВ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время в связи с ростом объемов жилищного строительства постоянно растет потребность в высококачественных кера-

мических изделиях. Так, по данным Министерства архитектуры и строительства Республики Беларусь в период 2006–2010 гг. необходимо построить более 26 млн. кв. м жилья, что в 1,6 раза больше, чем введено в эксплуатацию в 2001–2005 гг. (16,1 млн. кв.м). В связи с этим перед керамической промышленностью поставлен ряд задач, связанных с совершенствованием технологии получения строительных материалов, повышением качества и снижением себестоимости выпускаемой продукции.

Большое внимание уделяется созданию новых стеклокристаллических глазурных покрытий для декорирования плиток для полов с высокими декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами, обеспечивающими конкурентоспособность отечественной продукции на мировом рынке.

Как известно, высокие эксплуатационные характеристики покрытий обеспечиваются благодаря формированию в процессе термообработки заданных кристаллических фаз. Направленное фазообразование обеспечивается целым комплексом факторов: разработка составов с прогнозируемыми кристаллическими фазами, создание необходимых условий синтеза и термической обработки, обеспечивающих определенный фазовый состав конечного продукта.

Таким образом, целью работы являлось получение высокоизносоустойчивых полуфриттованных покрытий плиток для полов белого цвета матовой фактуры. В качестве объекта исследований были выбраны два типа глазури, отличающихся составом фритты.

Для изучения процессов, происходящих при формировании покрытий, на первом этапе экспериментальные исследования включали изучение процессов структуро- и фазообразования при нагревании фритт: фритта Р, синтезированная в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} + (\text{ZrO}_2, \text{B}_2\text{O}_3)$; фритта П5, полученная в системе $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{RO} + (\text{R}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3)$.

На втором этапе исследования были направлены на синтез непосредственно полуфриттованных покрытий, изучение комплекса их физико-химических свойств во взаимосвязи с фазовыми превращениями, происходящими в процессе формирования глазури при обжиге, что позволило впоследствии выбрать оптимальный состав, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к износоустойчивым покрытиям.

Составы сырьевых композиций включали доломит, пегматит, фритту при постоянном содержании кварцевого песка, каолина, глинозема, циркобита, цинковых белил, волластонита и глины огнеупорной.

Синтез и формирование покрытий осуществлялся в условиях ЦАО «Керамин» с использованием в качестве керамической основы производственной плитки для полов, которая покрывалась ангобом методом полива, затем наносился слой глазури толщиной 0,3 мм. После высушивания при температуре $(100 \pm 10)^\circ\text{C}$ до остаточной влажности не более 0,5 % плитки подвергались скоростному высокотемпературному обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии RKS-1650 при температуре $(1160 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение (43 ± 1) мин.

Изучение комплекса физико-химических (микротвердость, ТКЛР, износостойкость, химическая устойчивость, термостойкость) и декоративно-эстетических характеристик (блеск, белизна, фактура) позволило выбрать в качестве оптимальных два состава сырьевых композиций в каждой из исследуемых систем Р4 и НП8, свойства которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики синтезированных глазурей

Характеристики	Индекс состава и показатели свойств	
	Р4	НП8
Температура обжига, $^\circ\text{C}$	1160 ± 5	1160 ± 5
Микротвердость, МПа	9100	8100
Твердость по шкале Мооса	7–8	6–7
Степень износостойкости	3–4	3
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{K}^{-1}$	67–72	76,6
Термостойкость	125	125
Фактура	матовая шелковистая	матовая шелковистая
Блеск, %	10–15	25
Белизна, %	83–89	84

Для установления особенностей фазообразования, обуславливающих и некоторое различие свойств покрытий, сырьевые композиции Р4 и НП8 подвергалась многопозиционной термической обработке в интервале $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ при сравнительном изучении фазового состава с выдержкой на температурных экспозициях 900, 1000, 1100, 1150 и 1200°C в течение 20 мин.

На рисунке 1 приведены результаты изучения фазообразования в исследуемых глазурях при термообработке, полученные на основе анализа изменения интенсивности основных характеристических максимумов формирующихся фаз.

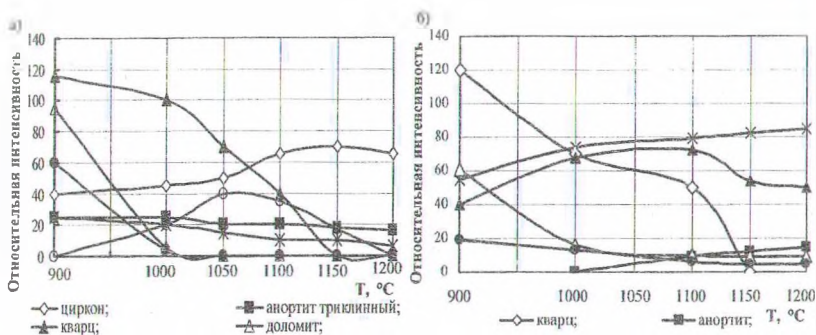


Рисунок 1 – Фазообразование в процессе термообработки сырьевых композиций Р4 (а) и НР8 (б)

Несмотря на существенные различия процессов фазообразования в исследуемых покрытиях Р4 и НР8, в целом их можно условно характеризовать тремя стадиями: интервал «исходная смесь – 900°С»; 900 – 1150°С; 1150 – 1200°С.

В вышеприведенных температурных интервалах происходят наиболее характерные изменения фазового состава, что позволило получить информацию, использованную впоследствии для уточнения температурно-временных параметров синтеза покрытий и в комплексе выявить критериальные факторы для обеспечения направленного процесса формирования стеклокристаллического покрытия с заданным комплексом физико-механических свойств и декоративно-эстетических характеристик.

В глазури Р4 при температуре термообработки 900°С диагностируется кварц α -SiO₂, акерманит Ca₂Mg(Si₂O₇), циркон ZrSiO₄, корунд α -Al₂O₃, диопсид CaMg(Si₂O₆).

В интервале 900–1000°С происходит довольно резкое уменьшение интенсивности дифракционных максимумов α -кварца и акерманита и плавное увеличение интенсивности максимумов циркона и диопсида. Аналогичный процесс происходит и в интервале 1000–1100°С, но в отличие от предыдущего интервала 900–1000°С отмечается появление новой кристаллической фазы – моноклинного аортита Al₂Ca_{0,5}Si₃O₁₁, но в небольшом количестве. Наиболее существенные изменения фазового состава происходят в интервале 1100–1150°С. Кварц практически полностью отсутствует, уменьшается интенсивность максимумов диопсида и продолжается дальнейший рост интенсивности характеристических максимумов циркона.

В отличие от сырьевой композиции Р4, фазообразование в покрытии НР8 происходит по-иному. В исходном материале диагности-

руются доломит, циркон, анортит моноклинный и триклинный, кварц. При нагревании до 900°C происходит разложение карбонатов кальция и магния и перекристаллизация моноклинного анортита, что создает условия для формирования новых кристаллических фаз — диопсида и α -корунда в присутствии более устойчивого триклинного анортита и значительного количества кварца.

Температурный интервал 900–1150°C характеризуется существенным увеличением количества циркона, что усиливается и дифракционными процессами во фритте, где в этом интервале (рисунок 1) резко изменяется интенсивность его характеристических максимумов. Количество диопсида на начальном этапе термообработки возрастает, затем оно несколько уменьшается, при этом в покрытии сохраняются триклинный анортит и α -корунд. Резкое уменьшение количества кварца вплоть до полного исчезновения его дифракционного максимума наблюдается при 1150°C. Таким образом, при оптимальной температуре обжига фазовый состав глазурного покрытия представлен преимущественно цирконом ($ZrSiO_4$), присутствует триклинный анортит ($CaAl_2Si_2O_8$), корунд ($\alpha-Al_2O_3$) и диопсид ($CaMgSi_2O_6$). Качественный состав и количественное соотношение комплекса фаз обеспечивают необходимую степень кристаллизации и, как следствие, высокие показатели физико-химических свойств.

Температурный интервал 1150–1200°C характеризуется дальнейшей перекристаллизацией и увеличением количества стекловидной фазы в обоих покрытиях, повышающей блеск поверхности, что является нежелательным для синтезируемых глазурей матовой фактуры.

Таким образом, на основании изучения фазообразования сырьевых композиций, содержащих различные фритты, показано, что направленный процесс формирования стеклокристаллического глазурного покрытия с заданным комплексом физико-механических и декоративно-эстетических характеристик непосредственно связан с качественным и количественным составом образующихся кристаллических и стекловидной фаз, при этом содержание последней зависит от вида и количества фритты в сырьевой композиции.