

УДК 666.635

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛИТОК ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

А. И. ПОЗНЯК, д-р техн. наук И. А. ЛЕВИЦКИЙ (e-mail: keramika@bstu.unibel.by),  
канд. техн. наук С. Е. БАРАНЦЕВА

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

*Разработаны составы масс для получения плиток внутренней облицовки стен на основе местного сырья: легкоплавкой полиминеральной глины месторождения «Гайдуковка», доломита месторождения «Руба», гранитоидных отсевов Микашевичского месторождения и песка кварцевого Гомельского ГОКа, а также импортируемых из Украины глины тугоплавкой марки ДНПК и каолина марки КС-1. Изучены свойства, фазовый состав и структура плиток. Полученные керамические плитки имеют высокие физико-химические характеристики*

**Ключевые слова:** облицовочная плитка, механическая прочность, водопоглощение, усадка, анортит, кварц, гематит

Настоящее исследование посвящено разработке составов масс, используемых в производстве керамических плиток для внутренней облицовки стен в системе глинистое сырье – гранитоидные отсевы – доломит – кварцевый песок.

Применение местного полиминерального сырья позволяет снизить себестоимость продукции и сэкономить импортируемое керамическое сырье при получении материалов с необходимыми эксплуатационными свойствами.

В процессе исследований разработаны составы масс в выбранной системе сырьевых материалов, изучены физико-химические свойства образцов изделий во взаимосвязи со структурой и фазовым составом.

Область исследованных составов, приведенная на рис. 1, ограничена содержанием компонентов в следующих пределах, %<sup>\*</sup>: глинистое сырье 59,5–72; гранитоидные отсевы 15,0–27,5; доломит «Руба» 6,0–18,5. Содержание кварцевого песка оставалось постоянным и составляло 7%.

В качестве исходных компонентов были использованы глинистое сырье, которое включало в себя: глину огнеупорную марки ДНПК (Украина), каолин марки КС-1 (Украина), а также легкоплав-

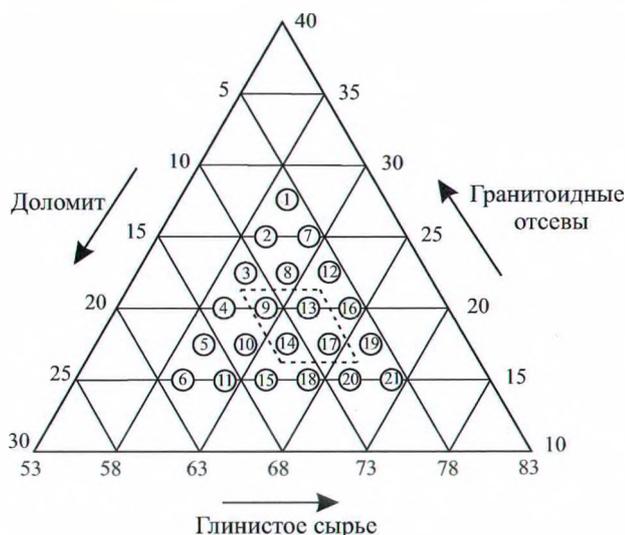
кую полиминеральную глину месторождения «Гайдуковка» (Минская область), доломит месторождения «Руба» класса 4 марки А группы 1 (Витебская область), гранитоидные отсевы Микашевичского месторождения (Бресткая область) и песок кварцевый Гомельского ГОК марки ОВС-020-В.

На всех этапах развития производства облицовочной керамики в его основе лежит использование глины или других пластичных материалов (каолин) как идеального продукта для получения керамического изделия. Помимо пластичности, требуемой для формования керамической плитки, применение этих сырьевых материалов объясняется такими причинами, как: значительные запасы глины, их дешевизна, экологическая безопасность, обжиг при относительно низких температурах, обеспечение требуемой степени спекания и достаточной механической прочности керамических изделий. Поэтому основу составов керамических масс составляет глинистое сырье (легкоплавкая, тугоплавкая глины и каолин).

Легкоплавкую глину вводили в состав масс в целях придания ей необходимой пластичности, требуемой для последующей операции формования.

Глина месторождения «Гайдуковка» характеризуется полиминеральностью состава, высоким содержанием свободного кварца (до 35–38%) и кра-

\* Здесь и далее массовое содержание, %.



**Рис. 1. Область исследованных составов**  
 Массовое содержание кварцевого песка постоянно и составляет 7 %  
 ----- – область оптимальных составов

сящих оксидов (содержание  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  составляет 5–8 %), а также наличием карбонатных включений (до 7 %).

Минералогический состав глины представлен, %: каолинитом – 23–29; монтмориллонитом – 10–15; гидрослюдой – 20–22; кварцем – 32–37 и примесями в виде карбонатных включений в количестве 4–6 %. Глина имеет следующий химический состав, %: 47,38–75,71  $SiO_2$ ; 8,45–11,86  $Al_2O_3$ ; 2,86–4,38 ( $Fe_2O_3+FeO$ ); 0,63–0,85  $Na_2O$ ; 2,95–4,66  $K_2O$ ; 2,16–4,78  $MgO$ ; 6,45–11,26  $CaO$ ; 0,56–0,68  $TiO_2$ ; 8,57–14,1 п.п.п.

Использование в составе масс для получения облицовочных плиток тугоплавкой глины позволяет расширить интервал спекания на 100 °С, что уменьшает возможность возникновения деформаций при обжиге изделий. Тугоплавкая глина марки ДНПК характеризуется содержанием оксидов, %: 57,2–67,6  $SiO_2$ ; 20,0–27,0  $Al_2O_3$ ; 1,45–1,80 ( $Fe_2O_3+FeO$ ); 1,2–2,5 ( $Na_2O+K_2O$ ); 0,2–0,9  $MgO$ ; 0,3–0,95  $CaO$ ; 0,46–1,66  $TiO_2$ ; 6,5–11,0 п.п.п. [1].

Для регулирования реологических свойств шликера в массы вводили каолин марки КС-1 состава, %: 47,9–50,2  $SiO_2$ ; 36,8–38,5  $Al_2O_3$ ; 0,16–0,20  $CaO$ ; 0,07–0,10  $MgO$ ; 0,08–0,12  $Na_2O$ ; 0,050–0,67  $K_2O$ ; 0,49–0,55  $Fe_2O_3$ ; 0,060–0,93  $TiO_2$ ; 10,0–12,9 п.п.п.

Кварцевый песок, используемый в качестве отощающего компонента, содержал, %: 97,3–98,8  $SiO_2$ ; 0,04–0,15  $Fe_2O_3$ .

В качестве отощающего и частично флюсующего компонента вводили гранитоидные отсеvy Микашевичского месторождения состава, %: 54,0–65,30  $SiO_2$ ; 0,62–0,89  $TiO_2$ ; 15,01–17,3  $Al_2O_3$ ; 5,37–8,61 ( $Fe_2O_3 + FeO$ ); 2,09–3,23  $MgO$ ; 3,40–6,43  $CaO$ ; 3,41–3,98  $Na_2O$ ; 2,96–3,69  $K_2O$ ; 1,29–2,60 п.п.п., образующиеся при производстве дорожного щебня. Главными породообразующими минералами гранитоидов являются плагиоклаз, микроклин, кварц и биотит, вторичные минералы представлены эпидотом, хлоритом и серицитом.

Доломит в составе массы играл роль плавня и способствовал уменьшению усадки керамических плиток. Химический состав доломита представлен следующими оксидами, %: 3,14–3,50  $SiO_2$ ; 0,69–1,20  $Al_2O_3$ ; 28,20–30,4  $CaO$ ; 18,9–20,0  $MgO$ ; 0,08–0,12  $Na_2O$ ; 0,26–0,35  $K_2O$ ; 0,37–0,45  $Fe_2O_3$ ; 0,03–0,08  $TiO_2$ ; 36,5–46,12 п.п.п.

Указанное сочетание компонентов сырьевой композиции керамической массы предполагало возможность регулирования чувствительности к сушке и степени спекания материала при температуре безглазурного (первого) обжига ( $1110 \pm 10$ ) °С.

Керамические массы готовились по традиционной шликерной технологии с отдельным помолом компонентов в шаровой мельнице мокрого помола марки SPEEDY (Италия) при соотношении мелющих тел и материала 1,3 : 1. Влажность шликера составляла 35–36 %. Для получения пресс-порошка шликер подвергали сушке при температуре не более 150 °С, а затем измельчению до остатка на ситах, %: № 1 – 0–3, № 05 – 10–25; № 025 – 50–65 и полному прохождению через сито № 025 – 20–35. Прессование плиток осуществлялось двухстадийным методом на лабораторном прессе при удельном давлении прессования ( $30 \pm 2$ ) МПа. Отпрессованные плитки зачищали с боковых поверхностей, сушили при максимальной температуре ( $150 \pm 10$ ) °С и затем обжигали в лабораторной электрической печи марки SNOL 6,7/1300 (Литва) с выдержкой при максимальной температуре ( $1110 \pm 10$ ) °С в течение 20 мин.

Оценку качества полученных изделий проводили по комплексу физико-химических свойств (плотность, пористость, огневая усадка, водопоглощение и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)). На основе их изучения была определена оптимальная область составов, которая характеризуется высокими характеристиками требуемых свойств образцов изделий.

**Таблица.** Свойства образцов керамических плиток оптимальной области составов

№ состава	Механическая прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	ТКЛР, 10 <sup>-7</sup> К <sup>-1</sup>	Огневая усадка, %
9	22,8	16,17	1,705	27,89	61,30	1,18
13	25,3	14,75	1,745	28,16	61,08	1,22
14	23,5	15,20	1,723	34,03	61,52	1,24
17	29,9	13,81	1,789	25,01	62,05	1,20

Свойства керамических образцов оптимальных составов приведены в таблице.

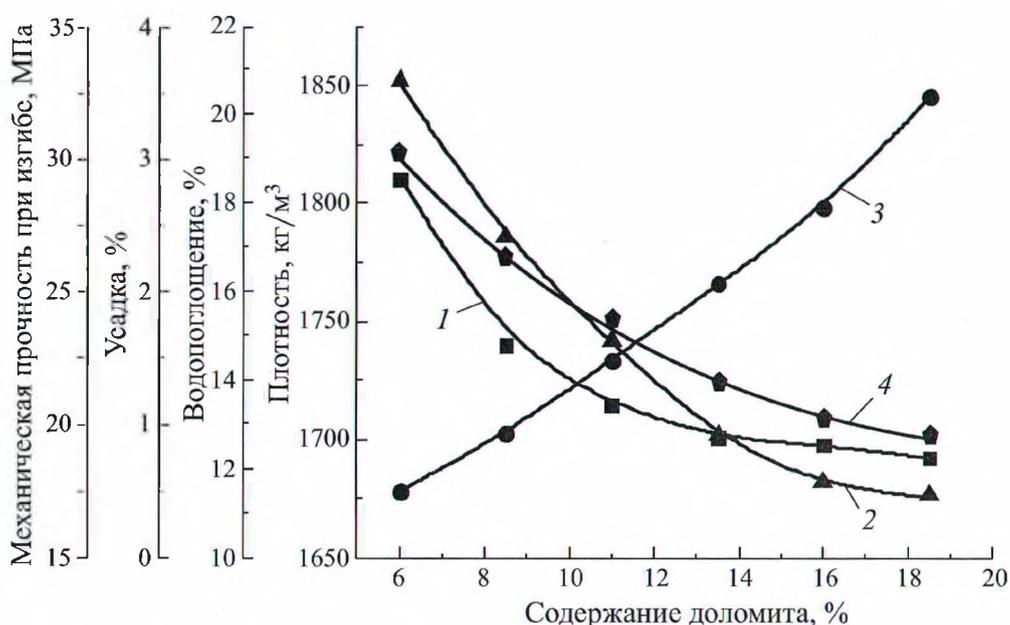
Анализ данных таблицы показал, что составы 13 и 17 характеризуются наибольшими значениями механической прочности и сниженным водопоглощением, что может быть связано с влиянием карбонатов. Указанные составы лежат на линии, соответствующей содержанию доломита 8,5 %. Как известно, присутствие карбонатов способствует уменьшению механической прочности, в то время как при их отсутствии этот показатель достигает значения свыше 20 МПа. Это объясняется тем, что при декарбонизации масс выделяется меньшее количество CO<sub>2</sub> и, соответственно, уменьшается пористость, увеличивается плотность и механическая прочность [2].

При дальнейшем уменьшении содержания доломита до 6 % механическая прочность увеличивается, однако при этом наблюдается рост огневой усадки до 2,8 %.

На рис. 2 приведены графические зависимости плотности, водопоглощения, усадки и прочности от содержания доломита в составах масс.

Уменьшение усадки может быть объяснено тем, что значительное содержание карбонатов способствует образованию силикатов и алюмосиликатов кальция и магния, а увеличение пористости обеспечивает снижение плотности и, соответственно, приводит к росту водопоглощения [3].

ТКЛР всех исследованных образцов керамических плиток находится в диапазоне (61,08... 62,05)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>, что предопределяет необходимую



**Рис. 2.** Зависимость плотности (1), водопоглощения (2), усадки (3) и прочности керамики (4) от содержания доломита

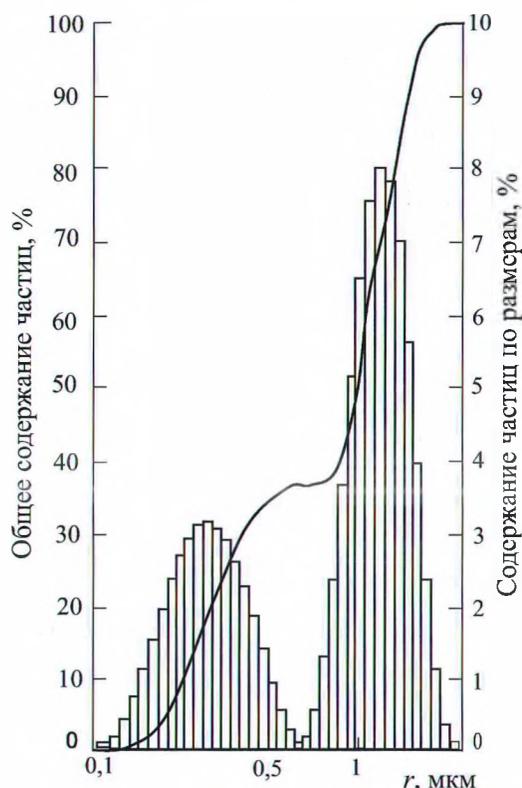


Рис. 3. Распределение частиц дисперсной части шликера по размерам

прочность сцепления будущего глазурного покрытия с керамической основой и способствует увеличению термостойкости изделий.

Одним из важных факторов, влияющих на свойства готовых керамических изделий, является степень спекания, непосредственно зависящая от химического и минералогического составов сырья, которое используется в массах. При этом особое значение имеет состав и структура жидкой фазы, снижающие температуру протекания реакции и ускоряющие процессы спекания.

Установлено, что наиболее эффективное спекание характерно для керамических масс, которые наряду с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  содержат еще катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , поэтому рекомендуется в них вводить комплексные плавни, в частности гранитоидные отсева и доломит. При этом указанных оксидов должно быть не менее 10 %, что обуславливает более интенсивное спекание и широкий интервал обжига.

Для обеспечения требуемой структуры плотноспекшегося материала с высокими показателями физико-химических свойств необходимо учитывать гранулометрический состав шликерной массы. На рис. 3 приведены результаты изучения дисперсного состава шликера для плиток внутренней облицовки

стен. Гранулометрический анализ проводили на лазерном микроанализаторе Analysette фирмы FRITSCH (Германия).

Анализ рис. 3 показал, что частиц размером от 0,1 до 0,50 мкм содержится около 35 %, от 0,50 до 1 мкм – 20 % и от 1 до 2 мкм – 45 %.

Данный состав относится к непрерывному с содержанием фракций от 0,1 до 2,5 мкм, что в дальнейшем будет способствовать более плотной упаковке частиц. Расплав образуется главным образом за счет тонкодисперсного глинистого вещества, которое при термической обработке полностью аморфизуется, а также за счет образования легкоплавких эвтектик, основой которых являются плавни, содержащие значительное количество  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Образование продуктов кристаллизации при спекании в процессе обжига имеет большое значение, так как среди них преобладают минералы игольчатого, призматического или пластинчатого габитуса, которые при последующем охлаждении цементируются стеклофазой и служат своеобразной микроарматурой, увеличивающей прочность материала.

Фазовый состав синтезированных образцов керамической плитки, который определялся с помощью дифрактометра фирмы Bruker (Германия), представлен кварцем, анортитом, гематитом и практически аналогичен для всех образцов составов, расположенных в исследуемой области системы, и отличаются лишь интенсивностью дифракционных максимумов, т.е. относительным количественным содержанием фаз, из которых гематит и анортит оказывают наибольшее влияние на прочностные характеристики.

Образование гематита в виде изометричных псевдоморфоз наблюдается при температурах 900–1000 °С. Он кристаллизуется в виде непрозрачных пластинок длиной до 10 мкм. Пластинки гематита распределены беспорядочно, но иногда образуют радиально-лучистые агрегаты.

В высококремнеземистом расплаве, обогащенном оксидом кальция и глиноземом, кристаллизуется анортит. Его образование связано с протеканием реакций между  $\text{CaO}$ , возникающим при разложении доломита, с метакаолинитом, образующимся при обжиге глин, и кварцем, вносимым с глинами. Кристаллы анортита имеют вид коротких толстых призм, реже иголок или коротких призм.

Таким образом, в процессе интенсивной кристаллизации призматических и пластинчатых кристаллов, которые пронизывают стеклофазу в раз-