

УДК 666.613:666.738

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ
СТЕКЛОБОЯ НА СВОЙСТВА ПЛОТНОСПЕКШИХСЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ХОЗЯЙСТВЕННОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

И.А. Левицкий, Ю.А. Климош
*Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

В последнее время усилия многих исследователей направлены на расширение сырьевой базы керамической промышленности, вовлечение в производство различных промышленных отходов, совершенствование и внедрение новых энергоемких технологий, улучшение качества получаемых изделий. Это обусловлено острой необходимостью экономного использования материальных и топливно-энергетических ресурсов. В керамической промышленности одним из важнейших факторов экономии является широкое вовлечение в производство местного легкоплавкого глинистого сырья, а также отходов промышленности. Их использование позволяет не только заменить традиционное сырье, но и интенсифицировать технологические процессы, снизить энергоемкость производства, уменьшить себестоимость продукции с сохранением ее качества.

В настоящее время на промышленных предприятиях и свалках скопилось значительное количество различных видов стеклобоя (тарный стеклобой, кинескопное стекло, стеклоотходы электроламповой промышленности, грубые отходы производства стекловолокна и др.), не получившего широкого применения. Возможность использования стеклобоя в производстве керамических материалов исследовалась неоднократно. Однако практически во всех работах в составах масс использовался тарный стеклобой. В связи с чем представилось целесообразным изучить возможность использования отдельных видов стеклобоя в производстве плотносспекшихся изделий хозяйственного назначения.

Плотносспекшаяся керамика как материал для производства хозяйственных и декоративно-художественных изделий благодаря сочетанию присущих ей ценных свойств (влагонепроницаемость, высокие температуроустойчивость и износостойкость) завоевывает твердые позиции на рынке, несмотря на конкуренцию недорогой пластмассовой посуды, а также изделий из майолики и фарфора. Обожженные до спекания (водопоглощение колеблется в пределах от 0,5 до 5 %), плотносспекшиеся изделия хозяйственного назначения имеют однородное строение в изломе, а по своим свойствам приближаются к цветному фарфору.

Основным сырьем для получения данных изделий служат различные огнеупорные и тугоплавкие глины низкотемпературного спекания преимущественно месторождений России и Украины, которые являются дефицитным и дорогостоящим сырьем. Возможность замены данного сырья местными легкоплавкими глинами является актуальной задачей.

В данной работе для исследований выбраны легкоплавкие глины "Лукомль" Витебской области и "Гайдуковка" Минской области, имеющие промышленное значение. Исследования химико-минералогического состава и основных физико-технологических свойств данных глин приведены в предыдущей работе [1]. Для расширения интервала спекания и стимулирования процессов образования требуемых кристаллических фаз вводились огнеупорная глина Латненского месторождения (Россия) и лом шамотных огнеупоров в количестве по 10 % (здесь и далее по тексту содержание дано в массовых процентах).

С целью интенсификации процессов спекания, повышения физико-химических и эксплуатационных свойств изделий в керамические массы вводили комплексный пламень. Предыдущими исследованиями [2] нами было установлено, что в большинстве

случаев добавки комбинированных плавней дают лучший результат, чем отдельные флюсующие компоненты. Использование комбинаций различных плавней позволяет за счет изменения соотношения RO/R_2O (где $RO - CaO, MgO$; $R_2O - Na_2O$ и K_2O) регулировать количество и реакционную способность расплава и тем самым интенсифицировать процессы спекания. Кроме того, нами установлено хорошее флюсующее действие стеклофритты в качестве одного из компонентов комплексного плавня. Это связано с тем, что помимо оксидов щелочных и щелочноземельных металлов на увеличение образования жидкой фазы существенное влияние оказывает наличие V_2O_5 , что в свою очередь и улучшает спекаемость масс. При плавлении стеклофритты уже при низких температурах образуется высокое количество расплава, характеризующегося невысокой вязкостью – $4,6 \cdot 10^3$ Па·с.

В данной работе в качестве комплексного плавня использовали комбинации нефелин-сиенит–стеклофритта (в соотношении 1:1), нефелин-сиенит–стеклобой (1:1), нефелин-сиенит–стеклофритта–стеклобой (2:1:1). Стеклобой представлен боем листового стекла, тарным стеклобоем, боем кинескопов, грубыми отходами производства стекловолокна. Содержание комплексного плавня не превышало 20 %.

Химический состав сырьевых материалов, используемых в работе, приведен в таблице.

Таблица - Химический состав сырьевых материалов

Наименование компонента	Оксиды и их содержания, %													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO	B ₂ O ₃	F	PbO	ппп
Глина "Лукомль"	55,21	14,10	0,99	7,50	5,60	3,10	2,27	2,23	—	—	—	—	—	9,00
Глина "Гайдуковка"	56,70	12,28	0,55	4,13	8,59	2,78	0,46	3,05	—	—	—	—	—	11,46
Глина латненская	49,00	34,74	1,74	0,76	0,86	0,13	0,51	0,59	—	—	—	—	—	11,67
Нефелин- сиенит	44,37	29,66	0,07	3,30	2,20	0,43	11,94	7,67	—	—	—	—	—	0,36
Шамот огнеупорный	58,03	34,18	1,43	1,43	0,79	0,73	0,99	2,42	—	—	—	—	—	—
Стеклофрит- та	68,00	3,90	—	—	0,03	0,12	8,89	1,26	—	—	17,8	—	—	—
Бой листово- го стекла	71,62	2,0	—	0,08	6,7	4,1	14,6	0,5	0,4	—	—	—	—	—
Стеклобой тарный	71,7	3,0	—	0,5	7,0	3,0	14,5	—	0,3	—	—	—	—	—
Бой кинескопов	64,94	7,46	—	0,08	1,1	0,50	7,12	7,0	—	10,36	—	0,79	0,23	0,44
Грубые отхо- ды стекловоло- кна	53,0	14,65	—	0,46	18,6	3,5	0,3	—	—	9,5	—	—	—	—

Приготовление опытных масс производили мокрым помолом составляющих до тонины, обеспечивающей остаток на сите №0063К в количестве 1,5-3 %. Относительная

влажность шликера после помола составляет 42-45 %, плотность – 1700-1800 кг/м³. С целью улучшения текучести при минимальной влажности в керамические шликеры вводили комплексный разжижитель, включающий жидкое стекло, кальцинированную соду и углещелочной реагент. Полученный шликер характеризовался следующими реологическими характеристиками: коэффициентом загустеваемости 1,4-1,55; текучестью 14-17 с. Заметного влияния вида стеклобоя на реологические свойства шликеров не установлено.

Литье изделий производили в гипсовые формы сливным способом. Сушку полуфабриката осуществляли в естественных условиях до остаточной влажности не более 0,5 %.

Обжиг изделий проводили в электрических печах периодического действия при температурах 1000-1050 °С. Для завершения всех физико-химических процессов, протекающих при спекании масс, осуществляли выдержку при конечной температуре в течение 1 ч. Общая продолжительность обжига, включая охлаждение – 14 ч.

В ходе эксперимента установлено, что водопоглощение образцов всех масс, обожженных при температуре 1050 °С, находится в пределах 0,5-4,5 %; линейная усадка – 3-8 %; плотность – 1930-2350 кг/м³; открытая пористость 7,5-9,3 %.

Наибольшая степень спекания изделий достигается при использовании в качестве комплексного плавня комбинаций нефелин-сиенит–стеклофритта в соотношении 1:1 (водопоглощение 0,5 %), нефелин-сиенит–стеклофритта–бой кинескопов в соотношении 2:1:1 (водопоглощение 0,5 %). Водопоглощение образцов масс на основе комбинаций нефелин-сиенит–тарный стеклобой, нефелин-сиенит–бой кинескопов, нефелин-сиенит–бой листового стекла, нефелин-сиенит–отходы стекловолокна в соотношении 1:1 находится в пределах до 5 %, что соответствует требованиям, предъявляемым к плотносспекшимся керамическим материалам хозяйственного назначения.

Высокие показатели свойств изделий в значительной степени определяются вязкостными и структурными свойствами расплава, образующегося при обжиге. Как известно, оксиды щелочных металлов, вводимые флюсующими компонентами, обладая малой энергией взаимодействия с кислородными анионами, дробят находящиеся в расплаве кремнекислородные комплексы, которые становятся меньше и подвижнее, что значительно улучшает спекание материала. Крупные катионы щелочноземельных металлов принимают участие как в формировании кристаллического каркаса, так и в образовании легкоплавких эвтектик [3]. Содержание оксидов В₂О₃, Na₂О и К₂О в стеклофритте, а в бое кинескопов оксидов К₂О, ВаО, РbО способствует снижению вязкости расплава, что и обеспечивает более высокие свойства изделий. Кроме того, эти компоненты массы имеют низкие значения температуры размягчения, что подтверждается данными дифференциально-термического анализа.

При рассмотрении термограмм исследуемых видов стеклобоя можно отметить, что для всех стекол характерно наличие эндотермического эффекта в области температур 500-740 °С (в зависимости от вида стекол), что свидетельствует о поглощении тепла, вызванного изменением термопластического состояния системы, т.е. процессом размягчения стекла. Для стеклофритты минимум эндотермического эффекта отмечается при 540 °С, для боя кинескопов – 515 °С, для тарного стеклобоя – 525 °С, для боя листового стекла – 580 °С, для отходов стекловолокна – 740 °С.

Других значительных эффектов на термограммах стекол не отмечено, за исключением экзотермического эффекта с максимумом при 900 °С на термограмме отходов стекловолокна, который, по-видимому, вызван формированием кристаллической фазы анортита.

С целью определения наиболее оптимальных режимов термообработки был проведен дифференциально-термический анализ шихт керамических масс, который показал, что при нагревании здесь протекают процессы разложения и фазообразования, в целом закономерные для составов на основе полиминеральных глин. Незначительные

сдвиги температур в ту или иную область зависят от вида и содержания стеклобоя в составе массы. Так, на термограммах опытных масс всех серий в интервале температур 50-200 °С отмечается эндозффект, обусловленный удалением сорбированной воды из глинистых минералов и межслоевой молекулярной воды из монтмориллонита. Потери массы при этом находятся в пределах 3,5-5,8 %. Экзоэффект при температуре 400-470 °С вызван выгоранием органических примесей. Второй эндозффект наблюдается в интервале температур 500-600 °С и сопровождается потерей массы, составляющей 1,4-2,3 %. Он связан с разрушением кристаллической решетки каолинита, а также с модификационным переходом кварца. Карбонатные примеси глины разлагаются в интервале температур 775-840 °С, что отражается на термограммах в виде эндозффектов с максимумом при 760-850°С. Потери массы при этом равны 0,6-1,2 %. Наблюдаемый экзоэффект при 920-980°С связан главным образом с образованием новых кристаллических фаз.

Так как свойства синтезируемых материалов (водопоглощение, плотность, влаго-непроницаемость, термостойкость и др.) в значительной степени обусловлены их фазовым составом, был проведен рентгенофазовый анализ образцов, обожженных при температурах 1000 и 1050 °С.

Согласно данным рентгено-фазового анализа основными кристаллическими фазами черепка керамических изделий всех составов являются α -кварц, анортит, гематит. Наиболее интенсивные пики принадлежат анортиту и α -кварцу. Это, очевидно, связано с высоким содержанием в местных глинах свободного кварца и карбонатных примесей. Анортит формируется в результате взаимодействия флюсующих составляющих и карбонатных включений глины с продуктами дегидратации глинистых минералов уже при температуре около 900 °С. Максимальное количество анортита фиксируется при 1030-1050 °С

Интенсивность кристаллизации гематита повышается до температуры 1000 °С. При повышении температуры до 1050 °С дифракционные максимумы гематита снижаются по интенсивности из-за его термической диссоциации.

В ходе проведенных исследований разработаны составы масс для получения плотносспекшихся керамических материалов бытового назначения на основе местного глинистого сырья. Экспериментально подтверждена возможность использования некоторых видов стеклобоя для получения плотносспекшихся керамических изделий низкотемпературного синтеза, а также установлена экономическая эффективность частичной замены дорогостоящей стеклофритты на стеклобой.

Список использованных источников.

1. Керамические массы для майоликовых изделий с улучшенными физико-техническими характеристиками / И.А. Левицкий, В.А. Бирюк // Стекло и керамика. – 1997. - № 6. – С. 13-14.
2. Особенности технологии получения плотносспекшихся керамических изделий бытового назначения / И.А.Левицкий, В.А.Бирюк, С.А.Гайлевич, Ю.А. Климош // Новые технологии в химической промышленности.: Материалы международной научно-технической конференции, БГТУ, г.Минск, 20-22 ноября 2002 – С.112-115.
3. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М: Стройиздат, 1977.– 238 с.

Аннотация

В статье приведены результаты исследования возможности использования отдельных видов стеклобоя в составах плотносспекшихся керамических масс низкотемпературного обжига (1000-1050 °С) для хозяйственных изделий. Изучено влияние различных

видов стеклобоя на физико-химические свойства и фазовый состав изделий. Выявлены наиболее оптимальные соотношения компонентов комплексного плавня. Экспериментально установлена эффективность частичной замены дорогостоящей стеклофриты на стеклобой в составах масс.

Summary

Article present the results of the investigation of possibility of separate kinds of cullet using in the compositions of vitrified ware ceramic masses of low-temperature firing (1000-1050 °С) for house hold assignment influence of different kinds of cullet on physical and chemical properties and phase composition of products are investigated. The optimal ration of components complex flux is revealed. The efficiency of partial replacement of the expensive glass frit to cullet in the masse composition is experimentally established.

УДК 666.613:666.738

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ БЫТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ

И.А. Левицкий, О.В. Кичкайло

*Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

Современной тенденцией мирового рынка является повышенный спрос на термостойкие керамические изделия бытового назначения для приготовления пищи на любых источниках нагрева, включая открытый огонь газовых плит. В связи с этим большой интерес для керамической промышленности представляет разработка научно-обоснованных теоретических и технологических основ получения термостойких керамических материалов, способных работать в условиях резких температурных перепадов, сохраняя при этом высокие показатели механических свойств.

По сравнению с аналогичными видами продукции, изготавливаемыми из алюминия и чугуна, термостойкие керамические изделия являются более конкурентоспособными ввиду безвредности их составов, а также экологической чистоты производства. Данная разработка является особенно актуальной в связи с увеличением спроса на качественные жаростойкие керамические изделия (кофеварки, жаровни для тушения, сковородки и т. п.), которые в настоящее время импортируются небольшими партиями из Нидерландов, Бразилии и других стран. В Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья производство подобных термостойких керамических изделий хозяйственного назначения отсутствует.

Проблемами синтеза и улучшения свойств термостойких материалов занимаются многие научные центры ведущих стран мира – Японии, США, России.

Термостойкость – сложное свойство, зависящее от очень многих факторов, главным из которых является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) материала. Регулируя размер кристаллов, состав и взаимное распределение кристаллической и стекловидной фаз, размер и конфигурацию пор, используя сочетание различных физико-химических методов и технологических приемов, можно в значительной степени влиять на величину термических напряжений, возникающих в керамике при температурных перепадах, т. е. на термостойкость [1]. В итоге повышается срок службы керамики, работающей в условиях циклической смены температур.

Регулируя заданный химический состав исходных компонентов и режимы синтеза, можно получить рациональное сочетание необходимых кристаллических фаз и стеклофазы. Использование различных технологических факторов позволяет создать тре-