

РЕШЕТНИКОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**САНИТАРНО-СТРОИТЕЛЬНАЯ И БЫТОВАЯ
КЕРАМИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ
СИБИРСКОГО РЕГИОНА**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ТОМСК - 2002 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор

Погребенков В.М.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор

Саркисов Ю.С.

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник

Ан В.В.

Ведущая организация:

ЗАО «Томский завод керамических
материалов и изделий»

Защита состоится 23 апреля 2002 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 22 марта 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

Актуальность темы. В последнее время в области технологии керамических материалов большое внимание уделяется разработке составов керамических масс с использованием нетрадиционных сырьевых материалов. Причина заключается в следующем. Недостаток высококачественного сырья, а также возрастающая в нем потребность фарфоро-фаянсовой промышленности требуют расширения минеральной сырьевой базы. Сложившаяся в последнее время экономическая ситуация в России, а именно: потеря мощных месторождений высококачественного сырья, большие железнодорожные тарифы на перевозку сырья из отдаленных районов страны, жесткая рыночная конкуренция с наплывом импортной продукции и т.д., заставляет предприятия переводить свое производство на региональные источники сырья, в том числе и на нетрадиционные.

Известно, что некоторые кальций-магниево-силикатные (волластонит, диопсид) могут успешно использоваться в рецептуре керамических масс, например для производства плитки, электрофарфора и др.

В то же время имеющиеся в литературе данные по практическому применению диопсидового и волластонитового сырья для производства санитарно-строительного фарфора и фаянса свидетельствуют, что в настоящее время в России диопсид-волластонитовые породы еще не нашли широкого применения, хотя на территории Российской Федерации имеются крупные месторождения этого уникального по своим свойствам керамического сырья. Ограниченность применения диопсидовых и волластонитовых пород можно объяснить как их региональной локализацией, так и недостаточной изученностью физико-химических процессов фазообразования с их участием в подобного рода массах, а также отсутствием практического опыта управления этими процессами, особенно при введении смешанных диопсид-волластонитовых пород.

То же самое относится и к такому нетрадиционному виду минерального сырья как топазовая порода месторождения «Копна» (Кемеровская область).

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках госбюджетной темы «Разработка технологических принципов и приемов нетрадиционного использования силикатного сырья Сибири в производстве стекломатериалов, твердеющих композиций и керамических материалов», хоздоговоров с ЗАО «НПО «Урское» и с ЗАО «Сибстекло».

Цель работы. Разработка составов масс санитарно-строительного фарфора и фаянса с применением диопсидовых, волластонитовых и топазовых пород Сибирского региона на основе исследования их влияния на фазовый состав и свойства изделий.

В соответствии с целью были поставлены и решены следующие задачи работы:

1.Разработка составов керамических масс различного назначения с использованием диопсида и при совместном введении диопсида и волластонита.

2.Исследование влияния топазовой породы на структуру и свойства санитарно-строительного фарфора с кварц-муллитовой кристаллофазой, выбор оптимальных составов.

3.Исследование минерализующего действия добавок топазового концентрата в диопсидсодержащих фарфоровых массах.

4.Разработка глазурных и ангобных покрытий для керамики с использованием диопсида.

Научная новизна 1.Установлены закономерности формирования кристаллических фаз (муллита, анортита) и свойств санитарно-строительного и низкотемпературного фарфора, фаянса, майолики при введении диопсида и диопсид-волластонитовых композиций в количествах до 35 мас. %. Введение в состав фарфоровых масс диопсида или смеси диопсида и волластонита свыше 10 мас. % приводит к образованию кристаллической фазы анортита. После обжига при 1200 °С диопсид-волластонитсодержащих масс с содержанием кальций-магниевого силикатов около 30 мас. % фарфор имеет смешанную диопсид-волластонит-анортитовую кристаллофазу.

2.Установлено минерализующее действие топаза в количествах до 3 мас. % при введении его в диопсидсодержащий фарфор. Фтор-ион, вносимый топазом, способствует повышению реакционной способности стеклофазы, что приводит к снижению температуры спекания на 10-25 °С и повышению выхода кристаллических фаз - муллита и анортита.

3.Выявлены особенности использования топазовой породы при получении санитарно-строительного фарфора. Введение топазовой породы в количествах от 5 до 9 мас.% при высоких температурах заметно улучшает процесс муллитообразования, а увеличение ее содержания до 20 мас. % приводит к разрыхлению структуры фарфора и ухудшению его свойств.

Практическая ценность. Доказана возможность получения низкотемпературного санитарно-строительного и хозяйственного фарфора с высокими физико-механическими характеристиками благодаря совместному введению в составы масс диопсида и волластонита. Наблюдаемое улучшение свойств объясняется как сохранением исходной армирующей кристаллофазы (диопсид, волластонит), так и образованием анортита.

Разработаны составы высококачественной майолики и низкотемпературного фаянса (1050 °С) для производства бытовой керамики.

Использование диопсида в составе глазурей позволяет снизить содержание фритты или самого глушителя.

Разработаны составы ангобного покрытия высокой степени белизны на основе диопсида.

Использование топазовой породы в качестве минерализатора или одного из компонентов фарфоровых масс снижает температуру обжига, повышает физико-механические свойства и приводит к эффекту самоглазурирования.

Реализация работы. Разработанные составы малоусадочной диопсидсодержащей майолики внедрены на ООО «Майолика» Томской области. Там же организован выпуск крупногабаритных ваз из малоусадочного фаянса низкотемпературного обжига (1050 °С).

На ЗАО «Томский завод керамических материалов и изделий» налажен выпуск майоликовых изделий из диопсид-волластонитсодержащих масс с использованием разработанных ангобных покрытий.

Апробация работы. Диссертационная работа и ее отдельные разделы докладывались и обсуждались на Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительного материаловедения», г. Томск, 1998; на Международной научно-технической конференции «Геология и проблемы освоения недр», г. Томск, 1999; на Всероссийской научно-практической конференции «Комплексное промышленное освоение месторождения «Копна», г. Кемерово, 1999; на V - ом Международном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоении недр», г. Томск, 2001 г.

Публикации. Основное содержание работы и ее результаты опубликованы в 17 работах, включая 4 патента.

Объем диссертации. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, состоит из 5 глав и основных выводов, содержит 51 рисунок, 65 таблиц. Список использованной литературы насчитывает 177 источников.

Содержание работы

Во введении дано обоснование выбора темы, поставлены основные цели и определены задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.

Первая глава содержит аналитический обзор литературных данных о состоянии теории и практики, проблемах в области производства санитарно-строительного фарфора в настоящее время. Особое внимание уделено работам по расширению сырьевой базы керамической промышленности, улучшению физико-механических свойств, снижению температуры обжига керамики. Рассмотрены физико-химические процессы формирования кристаллической фазы керамики, а также образования расплава и регулирования его свойств, при обжиге керамических материалов.

Отдельно рассмотрены работы, включающие в себя процессы, происходящие при обжиге в фарфоре с участием минерализаторов и нетрадиционных сырьевых материалов.

Пути решения задач по улучшению свойств изделий, снижению энергозатрат и себестоимости видятся в широком использовании местного минерального сырья, в том числе нетрадиционного, создании низкотемпературных масс, применении скоростного обжига изделий

Перспективными материалами в Сибирском регионе для решения упомянутых задач являются кальций-магниево-силикатные (диопсид, волластонит), а также топазосодержащие породы. Однако использование указанных видов сырья в составе керамических масс требует детального изучения их влияния на поведение масс в обжиге, формирование структуры и свойств керамики.

Во второй главе описаны методы исследования сырья и полученных керамических материалов. Приведены характеристики исходных материалов: диопсидовых пород, топазовой породы, полевых шпатов, глин, кварцевых песков, стеклобоя. Химический состав некоторых из них приведен в таблице. 1.

Таблица 1

Химический состав сырья

Вид сырья	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк}
Диопсид слюдянский	53,37	0,23	--	0,06	26,90	17,81	0,07	--	1,56
Диопсид качканарский	46,87	8,87	--	9,76	19,12	13,64	0,12	0,36	1,26
Волластонит слюдянский	48,75	0,10	--	0,04	48,05	1,22	0,07	0,06	1,71
Глина каменная	55,32	29,67	--	2,83	0,38	0,46	0,27	0,36	10,71
Глина вороновская	57,57	26,44	0,75	1,60	1,28	0,94	0,74	0,87	9,81
Глина обская	57,57	24,86	--	1,86	1,71	1,02	0,56	0,78	11,64
Глина евсинская	67,92	21,32	0,21	1,53	0,45	0,56	2,26	0,63	5,12
Глина кайлинская	64,33	19,27	--	2,06	1,43	1,54	0,91	0,51	9,95
Кварц- полевошпатовый концентрат	75,99	13,70	0,11	0,40	0,50	0,30	2,80	5,70	0,50
Топазовая порода*	59,65	26,25	--	0,35	0,10	1,31	--	--	12,34
Топазовый концентрат*	34,54	49,64	0,20	0,32	--	--	--	--	15,30

*В состав потерь при прокаливании топазовой породы входит 8,24 % фтора, в состав топазового концентрата – 10,10 %.

В работе использовалось диопсидовое сырье Бурутуйского участка и волластонит Слюдянского месторождения (Иркутская область), отличающегося высокой чистотой от окрашивающих примесей. В качестве примеси в диопсиде присутствует незначительное количество кальцита.

Топазовая порода представляет собой кварц-топазовое сырье месторождения «Копна» (Кемеровская область) с содержанием основного минерала топаза ($\text{Al}_2\text{SiO}_5[\text{F}, \text{OH}]_2$) – 70 %.

Топазовый концентрат является продуктом флотационного обогащения кварц-топазовых пород, содержит в своем составе 93 % топаза. Минералогический состав кварцевого концентрата представлен 95,0 % кварца, 4,5 % топаза и 0,5 % - других минералов.

При выполнении работы использовался химический анализ силикатных материалов. Фазовый состав природного сырья и керамики исследовался рентгеновским методом на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Термический анализ исходных веществ и шихт исследуемых составов проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей до температуры 1100 °С в среде воздуха.

Использовалась оптическая и электронная микроскопия (МИМ-8, РЭМ-200). Исследования свойств керамических материалов проводились по стандартным методикам.

В третьей главе представлены результаты исследований по использованию диопсидового сырья в производстве санитарно-строительного и хозяйственного низкотемпературного фарфора.

Для разработки масс санитарно-строительного фарфора в качестве базового был принят состав полуфарфоровой массы Ангарского керамического завода. Слюдянский диопсид вводился в количествах от 5 до 20 мас.%. Введение диопсида в керамические массы производилось за счет изменения содержания кварцевого песка и кварц-полевошпатового сырья. Замена компонентов положительно сказывается на спекании и свойствах керамики (табл. 2).

Характеристики спекания керамики позволяют сделать вывод о том, что наименьшую прочность имеют образцы с 10 мас.% диопсида, что можно связать с увеличением количества стеклофазы, а наибольшая прочность достигается при его содержании 15-20 мас.%. Следует отметить снижение максимальной температуры обжига керамики с диопсидом по сравнению с заводской. При температуре обжига 1180 °С полуфарфоровая масса переходит в разряд фарфоровых. Установлено, что диопсид положительно влияет на белизну керамики. Частичная замена и исключение из составов масс кварцевого песка положительно сказывается на повышении термостойкости изделий.

Таблица 2

Компонентный состав и свойства масс

Компоненты масс	Содержание компонентов в массах, мас. %						
	М 0	М 1	М 2	М 3	М 4	М 5	М 6
Глина веселовская	20	20	20	20	20	20	20
Глина каменная	18	18	18	18	18	18	18
Каолин просяновский	22	22	22	22	22	22	22
Кварц- полевошпатовый концентрат	24	24	19	21	20	15	5
Фарфоровый череп	5	5	5	5	5	5	5
Диопсид слюдянский	-	5	10	10	15	15	20
Стеклобой	-	-	-	-	-	5	10
Песок кварцевый	11	6	6	4	-	-	-
Свойства изделий после обжига при температуре 1200 °С							
Усадка, %	17	14	14	14	15	14	13
Водопоглощение, %	0,38	0,02	0,23	0,02	0,02	0,06	0,89
Предел прочности при изгибе, МПа	62,8	64,3	60,2	64,8	83,8	70,6	68,6
ТКЛР, $\alpha_{20-400} 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	6,2	6,6	5,9	4,1	4,7	7,2	7,8
Термостойкость, °С	165	180	185	185	170	175	175
Белизна, %	45	47	51	51	52	52	53

Благоприятное действие диопсида объясняется изменением свойств расплава. Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащиеся в диопсиде, способны дробить алюмокремнекислородные цепочки в расплаве, уменьшая его вязкость и ускоряя диффузионные процессы.

Таким образом, спекание керамики с диопсидом зависит от его содержания. Диопсид способствует процессу анортитообразования. В керамике с содержанием 5 мас.% диопсида, как и у заводской массы, фиксируется муллит-кварцевая кристаллическая фаза. В образцах с 10-15 мас.% происходит интенсивное растворение в расплаве диопсида и образование анортита в интервале температур 1100-1200 °С, а при 20 мас.% диопсид после обжига фиксируется как самостоятельная фаза, наряду с анортитом.

Уменьшение значений ТКЛР для некоторых составов масс, очевидно, связано с образованием кордиерита, хотя на рентгенограммах он практически не фиксируется.

Наряду с рассмотренными массами для санстройизделий, исследовались низкотемпературные фарфоровые массы, подобные применяемым на фарфоровых заводах в г. г. Бугульма и Богдановичи для производства хозяйственного фарфора. С целью изучения физико-механических свойств низкотемпературного фарфора были испытаны массы с диопсидовым сырьем, в

составах которых количество кварц-полевошпатового концентрата (КПШК) и кварцевого песка уменьшалось за счет увеличения доли диопсида.

В качестве эталонного состава была принята фарфоровая масса Бугульминского фарфорового завода (табл. 3).

Таблица 3

Компонентный состав и свойства низкотемпературного фарфора

Компоненты масс	Содержание компонентов в массах, мас. %					
	Ф0	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5
Глина трошковская	7	7	7	7	8	6
Глина веселовская	5	5	5	5	5	5
Каолин просяновский	29	29	29	29	28	28
КПШК	48	36	40,5	35,5	32	32
Доломит	2,5	-	-	-	-	-
Диопсид	-	5	10	15	20	25
Глинозем	3,5	3	3,5	3,5	4	1
Фарфоровый бой	5	-	5	5	-	-
Кварцевый песок	-	15	-	-	3	3
Свойства керамики после обжига						
Механическая прочность при изгибе, МПа	81,8	94,0	110,5	77,1	107,0	103,3
Водопоглощение, %	0,81	0,01	0,3	1,3	0,01	0,01
Усадка, %	11,9	12,2	12,1	10,9	12,0	11,8
Белизна, %	46	48	51	52	54	53
Термическая стойкость, °С	175	175	195	170	190	195
ТКЛР, $\alpha_{20-400} 10^6, \text{C}^{-1}$	5,8	6,0	6,4	5,9	6,1	5,9
Температура обжига, °С	1200	1190	1200	1180	1200	1200

Введение диопсида в количестве 5-25 мас.% с полной заменой доломита и части кварц-полевошпатового концентрата снижает температуру обжига на 10 °С, повышает прочность при изгибе на 30 МПа. Составы диопсидсодержащих масс для изготовления низкотемпературного фарфора защищены патентом № 2136626.

Наблюдаемые закономерности образования фаз аналогичны таковым для диопсидсодержащего санитарно-строительного фарфора.

Среди кальций-магнийсиликатных пород Слюдянского кристаллического комплекса значительное распространение имеют диопсид-волластонитовые кристаллосланцы с переменным соотношением породообразующих минералов. Если минералообразование в диопсидсодержащих и волластонитсодержащих фарфоровых массах в некоторой степени изучено, как и поведение их в обжиге, то сведений о диопсид-волластонитсодержащих массах крайне мало.

С целью возможного вовлечения в производство диопсид-волластонитовых кристаллосланцев переменного состава в работе были смоделированы фарфоровые массы с соотношением диопсид : волластонит от

1:2 до 2:1 при общем содержании данных минералов в массе около 30 % (табл.4).

Таблица 4

Компонентный состав и свойства диопсид-волластонитсодержащих фарфоровых масс

Компоненты масс	Содержание компонентов в массах, мас. %						
	ДВ 1	ДВ 2	ДВ 3	ДВ 4	ДВ 5	ДВК 6	ДВК 7
Глина_веселовская	20	20	19	17	18	25	20
Каолин просяновский	20	20	21	22	22	23	23
Кварцевый песок	8	7	6	5	4	6	3
КПШК	20	22	23	26	26	21	24
Диопсид слюдянский	12	14	16	18	20	-	-
Волластонит	20	17	15	12	10	-	-
Диопсид-волластонитовый кристаллосланец	-	-	-	-	-	25	30
Свойства керамики после обжига							
Механическая прочность при изгибе, МПа	104 0,1	102 0,1	101 0,2	103 0,11	96 0,2	93 0,25	101 0,21
Водопоглощение, %	10,2	10,2	11,0	10,2	11,2	11,5	10,9
Усадка, %	1200	1200	1170	1200	1150	1200	1180
Температура обжига, °С							

В пределах изученного диапазона соотношений диопсида и волластонита уровень свойств в исследованных массах менялся мало. Следует отметить небольшое уменьшение усадки в массах с большим содержанием волластонита, что объясняется, как большой его способностью организовывать жесткий пространственный игольчатый каркас, в силу своего строения, так и более активным образованием анортита из волластонита, сопровождающимся увеличением объема.

На составы фарфоровых масс при совместном введении диопсида и волластонита получен патент № 2136627.

Изучение фазообразования в диопсид-волластонитсодержащих массах показало, что анортит образуется уже при 1000 °С, но особенно интенсивно этот процесс идет начиная с температуры 1150 °С, когда образуется достаточное количество жидкой фазы. Рентгенографически фиксируемое количество муллита увеличивается при нагревании до 1100 °С, а при более высокой температуре интенсивность его рефлексов снижается. Связано это, очевидно, с его расходом на образование анортита. На рис. 1 приведены температурные зависимости изменения количества кристаллических фаз для массы ДВ1, содержащей 32 мас.% диопсида и волластонита. После обжига при

1200 °С в фарфоре фиксируется смешанная диопсид-волластонит-анортитовая кристаллофаза.

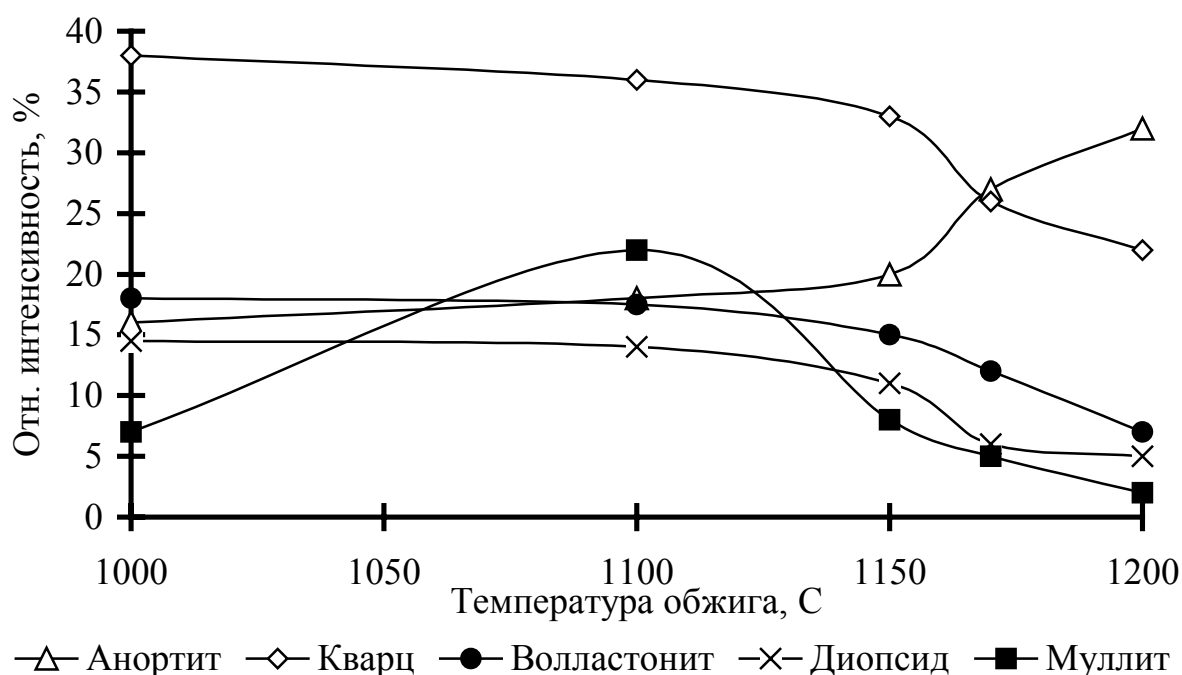


Рис. 1. Зависимость изменения количества кристаллических фаз для массы ДВ1 от температуры обжига (по данным РФА).

Замена волластонита и диопсида в рецептуре массы на диопсид-волластонитовый кристаллосланец Слюдянского месторождения подтвердила установленные закономерности фазообразования и формирования свойств фарфора.

В четвертой главе представлены результаты по разработке фаянсовых и майоликовых масс с использованием диопсидовых пород различных месторождений.

Для получения майолики со светлоокрашенным черепком использовали слудянский диопсид и тугоплавкую вороновскую глину. Для улучшения спекания и снижения температуры обжига в массы вводили стеклобой разного происхождения (электроламповый, тарный). Закономерности спекания и фазообразования изучали на сериях масс при изменении содержания диопсида от 10 до 35 мас. % и стеклобоя от 10 до 15 мас. %. Некоторые составы майоликовых масс и их свойства после обжига приведены в табл. 5.

В массах со значительным содержанием диопсида (30 мас.% и более) наблюдается ухудшение спекания, что связано, вероятно, с изменением состава и количества расплава при образовании анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В то же время массы, содержащие в своем составе 20 и более процентов диопсида имеют пониженную усадку (6-8 %), при небольших значениях водопоглощения (3-8 %). Данный факт повышения объемной концентрации твердой фазы при

незначительной усадке также связан с образованием анортита, имеющего меньшую в сравнении с диопсидом плотность. Особенностью диопсидсодержащих масс является также значительная механическая прочность, что объясняется армирующей ролью как исходного диопсида, так и образовавшегося анортита.

Таблица 5

Составы масс и свойства майоликовых изделий (Т обж. =1050 °С)

Компоненты масс	Индекс масс					
	З	Д 1	Д 2	Д 3	Д 4	Д 5
Глина вороновская	75	75	75	70	65	55
Диопсид слюдянский	-	15	10	20	25	30
Стеклобой ТЭЛЗ	-	10	15	10	10	15
Песок кварцевый	10	-	-	-	-	-
Нефелин-сиенит	15	-	-	-	-	-
Свойства майолики						
Усадка, %	8,2	7,3	7,9	6,3	6,0	4,7
Водопоглощение, %	10,1	4,8	3,2	3,8	6,1	8,2
Предел прочности при изгибе, МПа	20,1	23,6	42,6	47,2	54,0	39,6
ТКЛР, $\alpha_{20-400} 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	6,5	7,8	8,0	7,9	8,1	7,7
Термостойкость, °С	380	540	510	560	540	510
Влажностное расширение, %	0,14	0,04	0,04	0,03	0,03	0,01

Введение диопсида и полное исключение из рецептуры масс кварцевого песка значительно повысило термостойкость изделий, что позволяет использовать скоростной режим обжига, в том числе для крупногабаритных изделий. Декоративные свойства изделий из диопсидсодержащих масс улучшаются за счет отбеливания массы при связывании оксида железа в бесцветные железистые силикаты кальция, а также за счет возможности использования надглазурного декора.

Изделия из диопсидсодержащих масс характеризуются малым влажностным расширением (менее 0,05 %), что объясняется упрочнением структурной сетки стеклофазы при переходе в нее ионов кальция и магния из растворившегося диопсида.

Оптимальные свойства диопсидсодержащей майолики наблюдаются при температуре обжига 1050 °С. При 1100 °С она спекается почти до нулевого водопоглощения, а при 1150 °С образцы оплавляются.

Для изготовления крупногабаритных изделий с водопоглощением менее 5% разрабатывались фаянсовые массы с пониженным, в сравнении с майоликовыми, содержанием глинистых компонентов (50-53 %). В качестве кальций-магниевого силиката использовали диопсид двух месторождений -

Слюдянского и Качканарского, в количестве 35 мас.%. В качестве плавней применяли стеклобой и нефелин-сиенит.

При температуре обжига 1050 °С массы имели водопоглощение менее 5 % при этом лучшее спекание наблюдалось для масс с качканарским диопсидом, что объясняется наличием в нем примеси оксида железа. Предел прочности при изгибе разработанных масс составляет 43-60 МПа, влажностное расширение равно нулю.

Во всех массах после обжига фиксируется анортит и диопсид, а также небольшое количество муллита. Синтезом анортита объясняется небольшая усадка (7-9 %) при хорошем спекании масс. Относительное количество анортита больше в массах со слюдянским диопсидом, что связано как с меньшим содержанием собственно диопсида в отходах Качканарского ГОКа, так и с наличием мешающих синтезу анортита примесей, особенно железистых. В массах, содержащих в качестве плавня нефелин-сиенит или его комбинации со стеклом, относительное количество анортита больше, что объясняется большим содержанием в нефелин-сиените Al_2O_3 , необходимого для синтеза анортита.

Для маскировки цвета окрашенных, особенно при введении Качканарского диопсида, майоликовых и фаянсовых масс были разработаны белые ангобные покрытия на основе высокочистого слюдянского диопсида (патент № 2158252). Составы некоторых ангобов и их свойства приведены в табл. 6. Использование безжелезистого диопсида позволяет получать покрытия с белизной свыше 70 % и высокой прочностью сцепления с керамической основой.

Таблица 6

Компонентный состав и свойства ангобного покрытия

Компоненты	Составы ангоба, мас.%						
	А 1	А 2	А 3	А 4	А 5	А 6	А 7
Глина вороновская	10	14	15	13	11	15	14
Каолин просяновский	50	45	25	30	35	40	25
Кварцевый песок	10	15	25	10	15	20	10
Диопсид слюдянский	15	10	15	30	20	10	35
Стеклобой ТЭЛЗ	15	16	20	17	19	15	16
Свойства покрытий после обжига (Т = 1050 °С)							
Белизна, %	72	71	72	74	73	71	75
Прочность на отрыв поверхностного слоя, МПа	1,4	1,4	1,7	1,8	1,5	1,4	2,0
Термостойкость, °С	315	290	270	300	300	290	300
ТКЛР, $\alpha_{20-400} 10^6, ^\circ C^{-1}$	5,82	5,93	6,40	6,02	5,92	6,09	5,85
Водопоглощение, %	0,4	0,5	0,5	0,7	0,6	0,8	0,85

Последнее объясняется сродством компонентного состава керамики и покрытия. Кристаллической основой ангобного покрытия, обеспечивающей

высокие светорассеивающие свойства и белизну, по данным рентгенофазового анализа является диопсид и, для некоторых составов, муллит.

В пятой главе представлены результаты исследований влияния топазовой породы на спекаемость и свойства традиционного и нетрадиционного фарфора. Действию добавок минерализаторов на процесс спекания традиционных фарфоровых масс посвящено большое количество работ, однако в литературе крайне мало сведений по влиянию добавок минерализаторов на свойства нетрадиционного фарфора с кристаллической фазой, представленной кальций-магниевыми силикатами. С целью изучения минерализующего действия фтор-иона на спекаемость диопсидсодержащих фарфоровых масс в качестве базового был выбран следующий состав (мас. %): глина веселовская 20, каолин просяновский 24, кварцевый песок 8, кварц-полевошпатовый концентрат 28, диопсид слюдянский 20 (ТК 0). Топазовый концентрат вводился сверх 100 % в количествах от 1 до 3 мас. % (соответствующие индексы ТК1, ТК2, ТК3).

Введение топазового концентрата сказывается на снижении температуры спекания на 10-25 °С и на улучшении основных физико-механических характеристик фарфора (рис. 2).

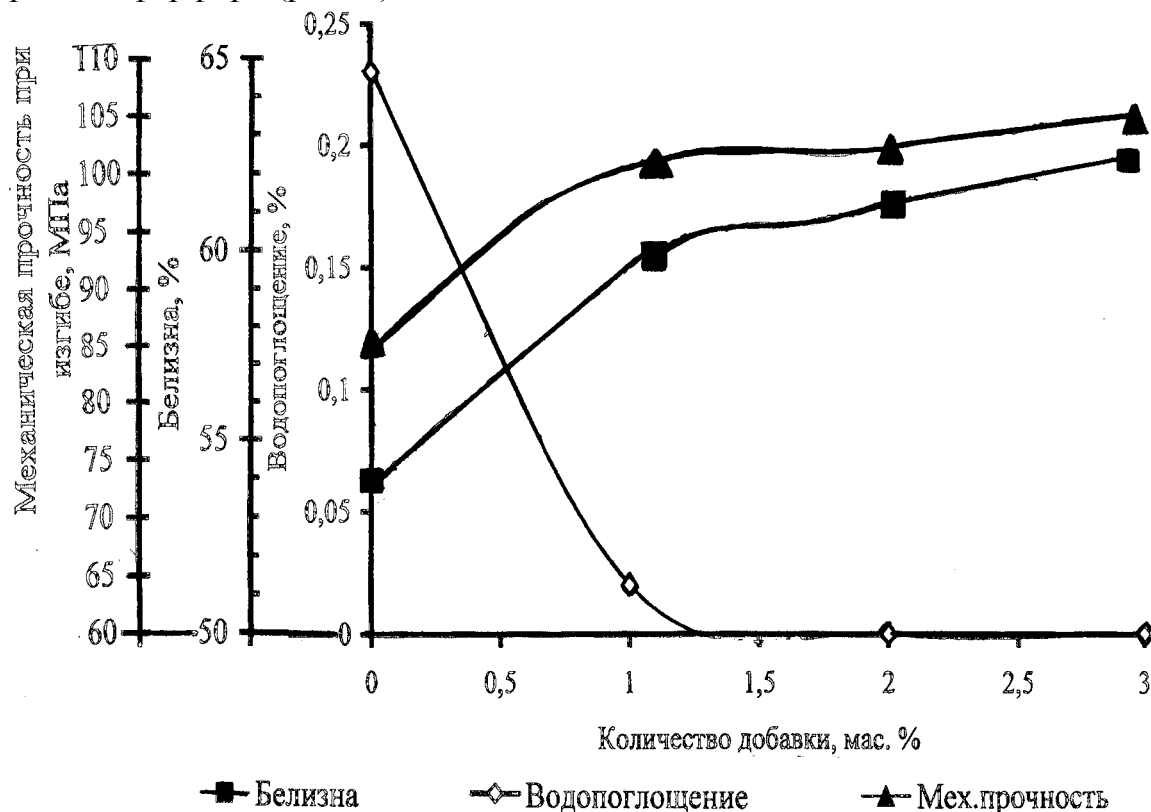


Рис. 2. Влияние количества добавки топазового концентрата на свойства диопсидсодержащего фарфора

Особенно эффективно действие топазового концентрата при введении его в количествах до 1 мас. %. Дальнейшее увеличение количества добавки мало

сказывается на изменении свойств. Следует отметить эффект самоглазурования топазосодержащих масс, который усиливается при увеличении количества добавки. Данный эффект связан с действием фтор-иона, относящегося к наиболее активным минерализаторам анионного типа, который выделяется при разложении топаза в виде SiF_4 и усваивается расплавом, способствуя уменьшению его вязкости.

Минерализующее действие топаза сказывается на изменении относительного содержания кристаллических фаз. При его введении повышается количество анортита, а при 3 мас. % топаза наблюдаются зачатки кордиеритовой фазы. В целом кристаллическая структура фарфора характеризуется как диопсид-муллит-анортитовая.

Повышение белизны и прочности диопсидсодержащего фарфора при введении топаза в качестве минерализатора связано как с возростанием закристаллизованности фарфорового черепка и равномерностью структуры, так и с ситаллизирующим действием фтор-иона на расплав.

Поскольку использование топазового концентрата в составах диопсид-муллит-анортитового фарфора ведет к улучшению физико-механических свойств, представляет интерес изучение влияния топазовой породы на свойства фарфора с традиционной кварц-муллитовой кристаллофазой. С этой целью было смоделировано две группы фарфоровых масс (табл. 7), за основу в которых были взяты промышленные составы масс. В первой группе использовался состав фарфора Новосибирского керамического комбината (п. Дорогино, присвоен индекс Д), массы второй группы разрабатывались на основе рецептуры фарфора Ангарского керамического завода (индекс А).

Таблица 7

Компонентные составы топазосодержащего фарфора

Компоненты масс	Составы масс, мас. %								
	Д0	Д5	Д7	Д9	Д11	АО	А10	А15	А20
Каолин	14	13	12	11	15	22	21	17	18
Гл. трошковская	8	7	-	7	-	-	-	-	-
Гл. обская	14	13	12	13	15	-	-	-	-
Гл. евсинская	49	48	59	48	45	-	-	-	-
Гл. веселовская	-	-	-	-	-	20	20	20	20
Гл. каменская	-	-	-	-	-	18	18	18	18
Полевой шпат	10	10	7	9	9	-	-	-	-
КПШК	-	-	-	-	-	24	24	24	24
Топазовая порода	-	5	7	9	11	-	10	15	20
Фарфоровый бой	5	4	3	3	5	-	-	-	-
Кварцевый песок	-	-	-	-	-	11	2	3	-
Фарфоровый бой	-	-	-	-	-	5	5	3	-

Исследования показали, что введение топазовой породы в состав традиционного фарфора первой серии в количествах до 9 мас. %, уменьшает

температуру обжига, способствует повышению механической прочности и белизны (патент № 2161597).

В таблице 8 представлены свойства топазосодержащего фарфора первой группы составов.

Таблица 8

Физико-механические свойства топазосодержащего фарфора первой группы

Свойства	Индекс масс				
	Д0	Д5	Д7	Д9	Д11
Температура обжига, °С	1200	1150	1150	1175	1175
Водопоглощение, %	1,1	0,3	0,2	0,15	1,9
Предел прочности при изгибе, МПа	73	65	68	79	45
Белизна, %	47	49	50	51	51
Термостойкость, цикл	6,0	7,0	7,0	7,0	6
Усадка, %	9,1	9,5	9,8	10,7	10,2

Следует отметить, что фтор-ион способствует процессам кристаллизации новообразований из расплава, а также росту кристаллов. При этом роль фтора в формировании структуры керамики заключается в том, что он защищает растущие кристаллы муллита от повторного растворения (резорбции). Благодаря природе топаза, он разлагается и перерождается в муллит значительно раньше и активнее, чем глинистые минералы и в последующем выступает в качестве центров кристаллизации, активируя, таким образом, процесс образования муллита из расплава. Данный факт положительным образом сказывается на увеличении механической прочности фарфора.

Изучение влияния больших количеств топазовой породы (10- 20 мас. %) на спекание и свойства фарфора, проведенное на второй серии масс (табл. 8) показало значительное ухудшение свойств. Массы имеют признаки пережога при температурах 1175-1200 °С, выражающиеся в сильном остекловывании поверхности, уменьшении усадки и плотности образцов. При этом, несмотря на значительное содержание стеклофазы, массы не спекаются до нулевого водопоглощения (рис. 3), что объясняется разрыхляющей ролью выделяющихся газообразных соединений фтора, приводящей к образованию закрытой и открытой пористости.

Этим же объясняется тот факт, что несмотря на увеличение выхода муллита, подтверждаемое рентгенофазовым анализом, механическая прочность образцов из масс со значительным содержанием топаза невелика (рис. 4).

Поскольку выделяющиеся при обжиге топазосодержащих масс летучие соединения фтора создают определенные технологические и экологические проблемы, в работе был сделан химический анализ обожженных при оптимальных температурах образцов на содержание остаточного фтора, который усваивается преимущественно стеклофазой керамики (рис. 5). При введении 3-5 мас. % топазового концентрата в составы фарфоровых масс,

большая часть фтора остается в составе стеклофазы. Повышение содержания топаза приводит к значительному увеличению доли летучих фтористых соединений.

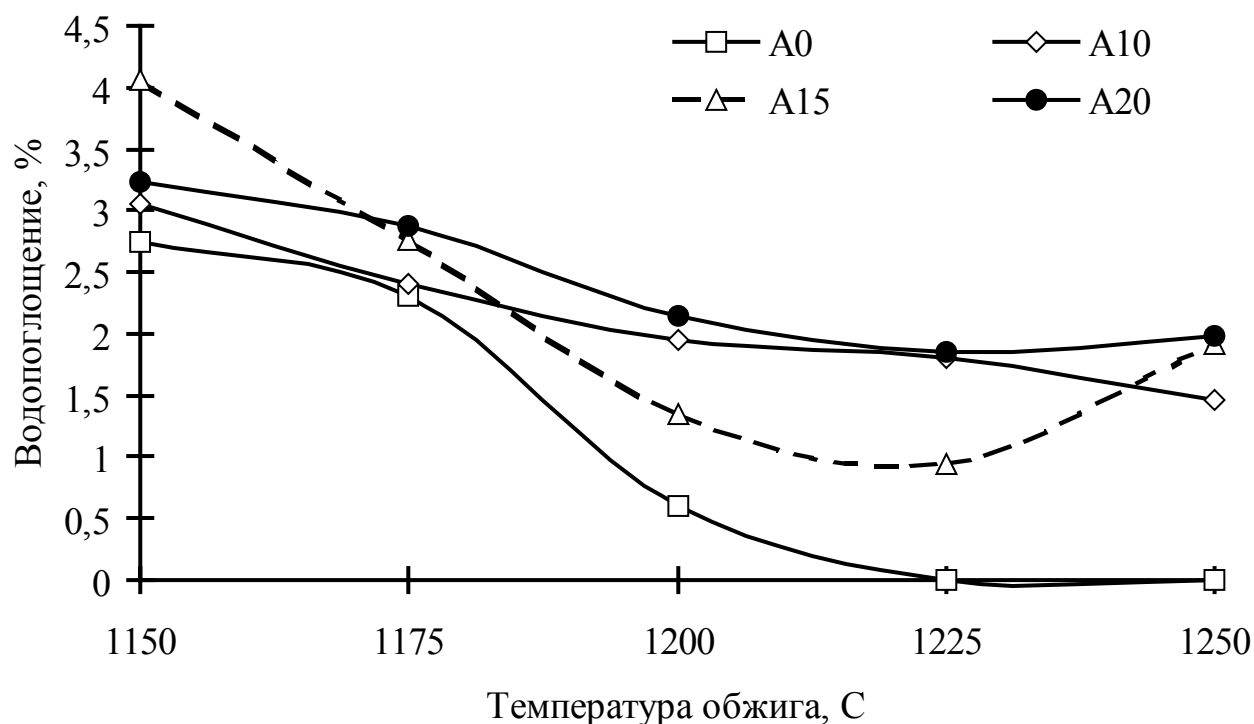


Рис 3. Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига.

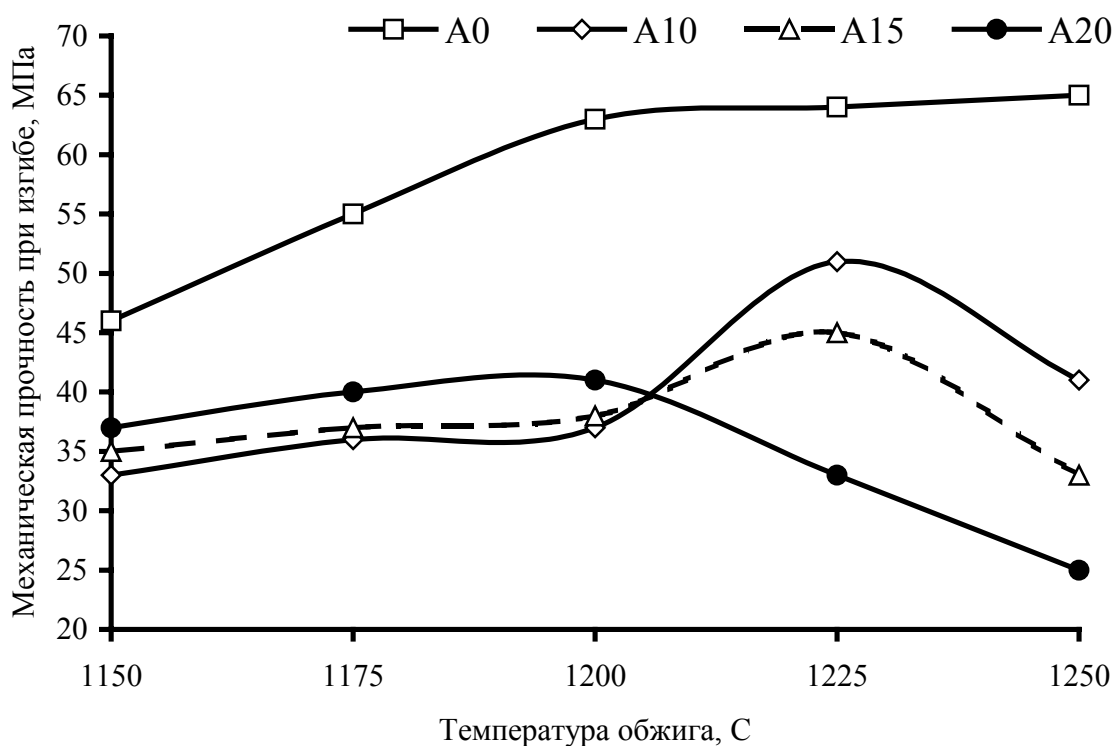


Рис. 4. Зависимость прочности образцов от температуры обжига

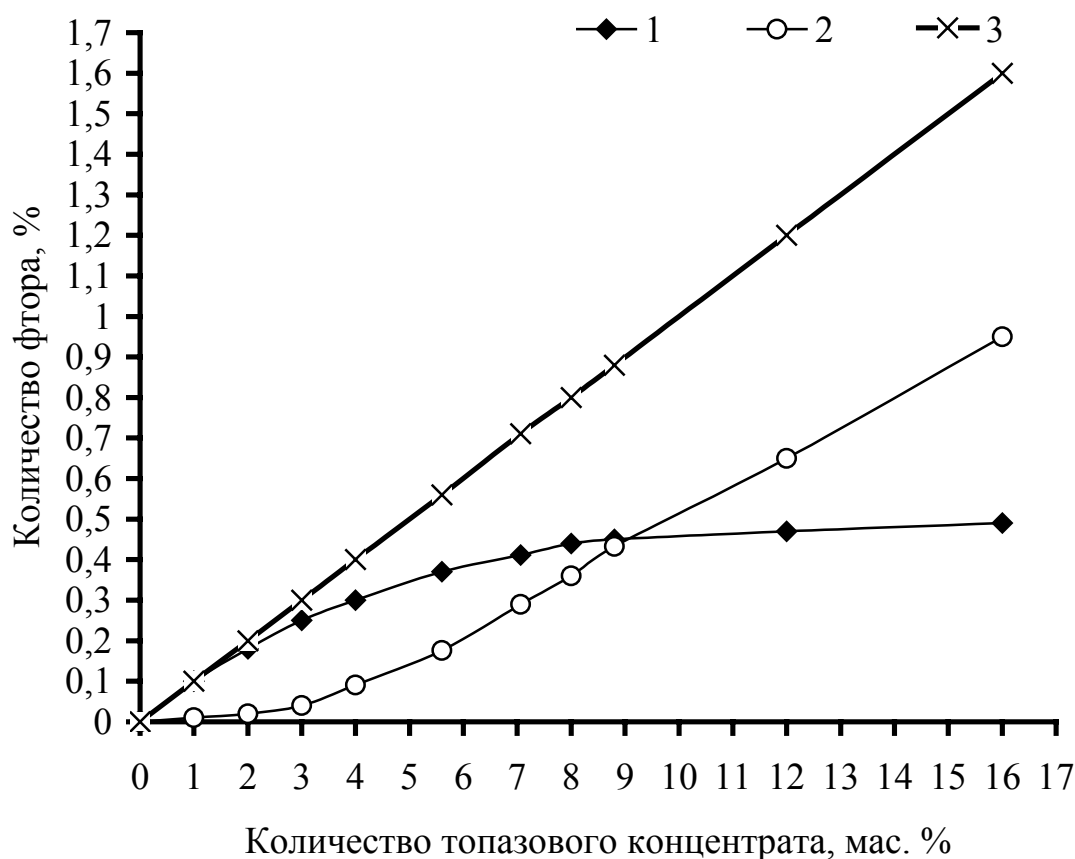


Рис. 5. Соотношение усвоенного и улетевшего фтора в зависимости от количества введенного топазового концентрата.

- 1 – Количество усвоенного в расплаве фтора;
- 2 – Количество улетевшего фтора;
- 3 – Расчетное количество фтора в фарфоровых массах.

Общие выводы:

1. Фазовый состав керамики и процессы формирования структуры и свойств санитарно-строительного фарфора при использовании диопсида, диопсид-волластонитовых композиций и диопсид-волластонитового кристаллосланца определяется как соотношением компонентов в массе, так и температурой обжига. При повышении температуры обжига диопсид-волластонитсодержащих масс процесс фазообразования смещается в сторону образования большего количества анортита с частичным сохранением исходных кристаллических фаз. Изменение соотношения диопсида и волластонита от 10 : 20 до 20 : 10 мас. % в составе фарфоровых масс мало сказывается на изменении свойств фарфора, что позволяет использовать в производстве диопсид-волластонитовые кристаллосланцы переменного состава.

2. Возможность получения высококачественных фаянса и майолики при использовании диопсида различных месторождений с улучшенными прочностными свойствами и пониженной усадкой связана с образованием анортита, имеющего призматический габитус и меньшую плотность в сравнении с диопсидом. Процессы фазообразования протекают практически одинаково при использовании как чистого диопсида, так и диопсида с большим (до 10 мас. %) содержанием оксида железа. Температура обжига изделий при использовании железистого диопсида на 50 °С ниже, в то же время анортитообразование и конечный уровень свойств лучше в случае использования чистого диопсида.

3. Разработаны ангобные покрытия на основе высокочистого диопсида отличаются высокой степенью белизны (> 70 %) и позволяют повысить декоративность фаянсовых и майоликовых изделий из масс, содержащих железистый диопсид. Высокие термостойкость и прочность на отрыв ангоба обусловлены сродством компонентного состава изделия и покрытия. Кристаллической основой покрытия, обуславливающей высокие светорассеивающие свойства и белизну, является диопсид.

4. Минерализующее действие топаза при введении его в диопсидсодержащий фарфор в количествах до 3 мас. % связано с действием фтор-иона, способствующего повышению реакционной способности стеклофазы и снижению температуры спекания на 10-25 °С. Повышение белизны и прочности диопсидсодержащего фарфора связано как с возрастанием закристиаллизованности фарфора и равномерностью структуры, так и с ситаллизирующим действием фтор-иона на расплав.

5. Эффект самоглазурования при обжиге топазосодержащих фарфоровых масс, связан с особенностями массопереноса фтористых соединений, образующихся при разложении топаза, и их влиянием на свойства расплава.

6. Роль топаза в формировании структуры и свойств фарфора с кварц-муллитовой кристаллофазой зависит от его количества. Образующийся при разложении топаза и его перерождении муллит выступает в качестве центров кристаллизации вторичного муллита из расплава, что при введении до 9 мас. % топазового концентрата улучшает свойства фарфора. При увеличении количества вводимого топаза увеличивается доля фтористых соединений, которые не усваиваются расплавом и при выделении разрыхляют структуру фарфора, ухудшая его свойства.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Патент № 2136626 РФ, МКИ 6 С 04 В 33/24. Керамическая масса / В.М. Погребенков, А.А. Решетников, В.И. Верещагин // Оpubл. Б.И., 10.09.1999, №25.
2. Патент № 2136627 РФ, МКИ 6 С 04 В 33/24. Керамическая масса / В.М. Погребенков, А.А. Решетников, В.И. Верещагин // Оpubл. Б.И., 10.09.1999, №25.
3. Патент № 216597 РФ, МКИ 7 С 04 В 33/24. Керамическая масса / А.А. Решетников., В.М. Погребенков., В.И. Верещагин // Оpubл. Б.И., 10.01.2001, №1.
4. Патент № 2158252 РФ МКИ 7 С 04 В 41/86. Ангоб / А.А. Решетников, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин // Оpubл. Б.И., 27. 10.2000, № 30.
5. Погребенков В.М., Костиков К.С., Решетников А.А., Голованов В.М. Топазовая руда - перспективное сырье в производстве фарфора// Матер. Всерос. науч.-практ. конфер. "Комплексное промышленное освоение месторождения "Копна".- Кемерово, 1999.- с.26-29
6. Решетников А.А., Костиков К.С., Аишев А.Т. Использование природных топазов для получения тонкокерамических материалов// XII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98». Тез. докл.- РХТУ им. Д.И.Менделеева. - Москва, 1998.- с.16
7. Решетников А.А., Костиков К.С., Использование природного минерального сырья Кемеровской области для получения тонкокерамических материалов// Матер. науч.-техн. конф. "Геология и проблемы освоения недр".- Томск, 1998.- с.48
8. Погребенков В.М., Костиков К.С., Решетников А.А. Санитарно-строительная керамика из местного сырья // Материалы междун. науч.-техн. конф.: "Резервы производства строительных материалов".- Барнаул, 1997.- ч.2.- с.27
9. Погребенков В.М., Верещагин В.И., Решетников А.А., Костиков К.С. Повышение качества санитарно-строительной керамики // Материалы междун. науч.-техн. конф.: "Резервы производства строительных материалов".- Барнаул, 1997.- ч.2. - с.46
10. Решетников А.А., Костиков К.С. Использование природных топазов при получении тонкокерамических материалов// Материалы Всерос. науч.-техн. конференции "Актуальные проблемы строительного материаловедения", Тез. докл. - Томск, 1998.- с.275-276
11. Решетников А.А., Костиков К.С., Южакова Е.В. Топазовая руда - нетрадиционное сырье для производства фарфора // Материалы междун. науч.-техн. конф. "Геология и проблемы освоения недр", Тез. докл.- Томск, 1999.- с. 33

12. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Решетников А.А. Перспективное глинистое сырье для тонкой и строительной керамики // Стекло и керамика. - 1999. - №8. - с. 12-15.

13. Решетников А.А., Костиков К.С., Агеенко Н.Ф. Использование кварц-серицитовых пород района месторождения «Копна» для получения тонкой керамики // Матер. Всерос. науч.-практ. конфер. «Комплексное промышленное освоение месторождения «Копна». Кемерово. - 1999.- с.34-35.

14. Решетников А.А. Санитарно-строительная керамика с пониженной температурой обжига.// Сб. тез. докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы строительного материаловедения» - Томск, 1998. - с.24.

15. Решетников А.А. Использование нетрадиционного минерального сырья для получения санитарно-строительной керамики с пониженной температурой обжига. //Сб. тез. докл. II Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. Усова М.А. «Проблемы геологии и освоения недр». - Томск, 1999. - с. 156.

16. Костиков К.С., Решетников А.А. Использование минерального сырья Кемеровской области для получения тонкокерамических материалов. //Сб. тез. докл. II Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. Усова М.А. «Проблемы геологии и освоения недр». - Томск, 1999. - с. 155.

17. Аишев А.Т., Решетников А.А. Топазовая руда – нетрадиционное сырье для производства фарфора. // Сб. тез. докл. V Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. Усова М.А. «Проблемы геологии и освоения недр». - Томск, 2001. - с. 145.