

На правах рукописи

**ОБОРИНА Марина Александровна**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЛАСТОНИТА И ДИОПСИДИТА  
ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЯ В МАССАХ ХОЗЯЙСТВЕННОГО  
ФАРФОРА И ФАЯНСА**

05.17.11 – Технология керамических, силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 1998

Работа выполнена в Иркутском государственном техническом университете

|                      |   |
|----------------------|---|
| Научный руководитель | доктор технических наук,<br>профессор Г.М. Азаров |
|----------------------|---|

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Официальные оппоненты | доктор технических наук,<br>профессор Смирнов С.В.<br><br>кандидат технических наук,<br>доцент Погребенков В.М. |
|-----------------------|---|

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| Ведущее предприятие | АООТ «Хайтинский фарфор» |
|---------------------|--------------------------|

Защита состоится 25 ноября 1998 г. на заседании диссертационного совета К 063.80.11 при Томском политехническом университете по адресу: 634004, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке томского политехнического университета

Автореферат разослан 28 октября 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент

Т.С. Петровская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время важной задачей для керамической промышленности является расширение сырьевой базы и замена дефицитного и дорогого сырья на более доступное и дешевое, не требующее дальних перевозок. Одним из решений этой задачи является переход на местные виды сырья. Диопсид - один из новых видов сырьевых материалов для производства керамики. В Иркутской области находится крупное месторождение диопсида и волластонита, но практически эти породы не используются или используются в незначительных количествах. Так, на действующих карьерах по добыче мрамора в районе г. Слюдянка диопсидиты являются отходами, и ценное сырье идет в отвал в количестве 5-10 тыс. тонн в год, что ориентировочно составляет 4-5% горной массы.

Применение этих видов сырья позволит создать экологически приемлемые, более дешевые, менее энергоемкие технологии производства керамики.

Большие запасы и высокая чистота слюдянских диопсидов и волластонитов делают их перспективным керамическим сырьем. Поэтому исследования, связанные с использованием диопсидов и волластонитов в составе масс хозяйственного фарфора и фаянса являются актуальными.

Кроме того, источником пополнения запасов керамического сырья являются промышленные отходы- кварц-полевошпатовые отходы обогащения пегматитов. Полное использование этого сырья позволит улучшить экологическую обстановку в регионе.

Цель работы: Разработка составов масс и технологии производства хозяйственного фарфора и фаянса с вводом диопсидита и волластонита Южного Прибайкалья на основе исследования их влияния на фазовый состав и свойства готовых изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Изучить влияние добавок необогащенных диопсидовых и волластонитовых пород на структуру и свойства хозяйственного фарфора и фаянса традиционных составов;
- 2) Выбор оптимальных добавок слюдянского необогащенного диопсидита и волластонита в традиционный фарфор и фаянс;
- 3) Разработка состава фарфоровой массы с вводом слюдянского необогащенного диопсидита;
- 4) Разработка состава фаянсовой массы с вводом слюдянского необогащенного диопсидита и волластонита;
- 5) Разработка технологии хозяйственного фарфора,
- 6) Разработка технологии фаянса,
- 7) Определение свойств готовых изделий.

Научная новизна заключается в изучении влияния добавок природного слюдянского диопсидита и волластонита на изменения фазового состава и свойств хозяйственного

фарфора и фаянса. Установлено, что состав кристаллической фазы меняется с кварц-муллитового на кварц-анортит-диопсидовый. Установлено, что при введении в массу для производства хозяйственного фарфора диопсидита в количестве 17-29 % снижается температура обжига. Установлено, что с введением в массы для производства фаянса волластонита в количестве 7% и диопсидита в количестве 20-25% снижается температура обжига изделий и повышается механическая прочность.

В работе было исследовано взаимодействие диопсидита с различными типами глин и возможность применения легкоплавких красных глин в композиции с отходами обогащения пегматитов Забайкальского ГОКа в составах для производства фаянсовых масс.

Практическое значение работы Предложены составы использования природного слюдянского диопсидита и волластонита в составах керамических масс для производства хозяйственного фарфора и фаянса. С вводом диопсидита температура обжига фарфора значительно снижается (на 100-120°C), при этом изделия отвечают необходимым требованиям, предъявляемым к хозяйственному фарфору. Разработан состав фаянсовой массы с повышенной прочностью при снижении температуры обжига на 80-100 С.

Разработана и предложена технология хозяйственного фарфора с использованием природного слюдянского диопсидита; предложена технология фаянса с вводом природного слюдянского диопсидита и волластонита.

Теоретические положения, обоснованные в диссертации, создают практическую основу моделирования масс с непластичным сырьем Южного Прибайкалья для достижения требуемых свойств изделий и снижении температуры спекания хозяйственного фарфора и фаянса.

Теоретические и практические положения диссертации явились основой для решения задачи снижения энергетических затрат и создания экологически приемлемой технологии хозяйственного фарфора и фаянса.

Разработана масса, содержащая кварцполевошпатовые отходы Забайкальского ГОКа в количестве 30%, которая может быть использован в производстве облицовочных плиток.

Апробация работы. Диссертационная работа и ее отдельные разделы докладывались и обсуждались на Всероссийском совещании «Наука и технология силикатных материалов в новых условиях рыночной экономики» в Москве в 1995 году, на научно-технических конференциях химико-металлургического факультета Иркутского государственного технического университета в 1997 и 1998 гг.

Разработанные составы хозяйственного фарфора и фаянса с вводом необогащенного слюдянского диопсидита и волластонита прошли промышленную проверку на предприятии АООТ «Хайтинский фарфор» (Иркутская область).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 205 страницах машинописного текста и состоит из пяти глав и основных выводов, содержит 31 рисунок и 51 таблицу. Список литературы насчитывает 162 источника.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 19 работах. Список публикаций прилагается.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором оцениваются перспективы использования диопсида и еолластонита в составах керамических масс. Особое внимание уделено процессам фазообразования ди-оксид- и волластонитсодержащей керамики. Дана характеристика составов и свойств электрофарфора, хозяйственного фарфора и фаянса, майолики, облицовочных плиток и глазурей, содержащих природные или синтетические диопсид и волластонит. На основании анализа литературных данных показана целесообразность использования диопсида и волластонита в составах масс хозяйственного фарфора и фаянса.

Во второй главе освещены методические вопросы. Приведены характеристики сырьевых минералов: диопсида, волластонита, полевого шпата, трошковской, каменной, максимовской, ново-разводнинской глины и кварцевого песка, их химические (табл. 1) и

Таблица 1.

| Химические составы сырьевых компонентов |                            |                                |                  |                                |       |       |                                    |                   |
|---|----------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------------------------|-------------------|
| Наименование                            | Содержание оксидов, мас. % |                                |                  |                                |       |       |                                    |                   |
|   | SiO <sub>2</sub>           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | Δm <sub>прк</sub> |
| диопсидит                               | 56,47                      | 1,17                           | 0,04             | 0,64                           | 22,83 | 17,08 | 0,52                               | 1,25              |
| волластонит                             | 33,69                      | 0,03                           | 0,01             | 0,04                           | 49,19 | 0,87  | 0,02                               | 16,15             |
| трошковская глина (1)                   | 50,89                      | 33,90                          | 0,43             | 0,78                           | 0,73  | 1,49  | 0,54                               | 11,24             |
| трошковская глина (4)                   | 60,43                      | 16,26                          | -                | 10,94                          | 2,15  | 3,70  | 1,13                               | 5,38              |
| ново-разводнинская глина                | 57,13                      | 11,70                          | -                | 8,01                           | 3,54  | 8,01  | 4,79                               | 6,82              |
| максимовская глина                      | 58,39                      | 15,62                          | 0,79             | 6,52                           | -     | 3,12  | 3,24                               | 12,32             |
| каменная глина                          | 64,16                      | 22,6                           | 1,4              | 1,32                           | 0,27  | 0,27  | 0,23                               | 9,75              |
| полевого шпата                          | 67,54                      | 18,04                          | 0,05             | 0,14                           | 0,53  | 0,20  | 13,28                              | 0,22              |
| кварцевый песок                         | 96,78                      | 1,79                           | -                | 0,06                           | 0,39  | 0,32  | 0,49                               | 0,17              |
| КПШК                                    | 76,08                      | 13,90                          | 0,22             | 0,87                           | -     | 0,36  | 8,57                               | -                 |

Химический, термический, рентгеновский и дисперсионный анализы выполнены в лабораториях научно-исследовательского института фарфора, Института земной коры Иркутского научного центра, Иркутского государственного университета, РХТУ им.

Менделеева и Томского государственного технического университета.

Минеральный состав сырьевых материалов изучался с помощью рентгенофазового и термического анализов. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ, в работе использовали фильтрованное  $\text{CuK}\alpha$  излучение. Термический анализ выполнен на приборе ТУ-ІМ - по ГОСТу 3226.

При помощи теоретического термодинамического метода были определены энергетические возможности и направления протекания химических реакций, тепловые изменения, сопровождающие реакции, предпочтительность реакций и устойчивость образующихся соединений.

Третья глава посвящена разработке составов хозяйственного фарфора и фаянса. Проводилось исследование взаимодействия глинистого компонента с диопсидом при обжиге и влияния количества диопсидита на спекаемость масс. Композиции состояли из двух компонентов: трошковской глины и диопсидита. Целью исследования было установить оптимальное соотношение глины и диопсидита при достаточно широком интервале спекания. Компонентные составы масс приведены в таблице 2. Химические составы масс представлены в таблице 3.

Компонентные составы масс глина- диопсидит

Таблица 2.

| № массы   | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Диопсидит | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
| Глина     | 95 | 90 | 85 | 80 | 75 | 70 | 65 | 60 | 55 | 50 | 45 |

Химические составы масс

Таблица 3.

| № массы | Содержание оксидов, мас. % |                         |                |                         |              |              |              |  |                         |
|---------|----------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--|-------------------------|
|         | $\text{SiO}_2$             | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | $\Delta m_{\text{прк}}$ |
| 1       | 56,19                      | 2,81                    | 0,06           | 0,31                    | 0,33         | 21,73        | 16,30        | 0,52                                       | 1,75                    |
| 2       | 55,91                      | 4,44                    | 0,08           | 0,34                    | 0,32         | 20,62        | 15,52        | 0,52                                       | 2,25                    |
| 3       | 55,63                      | 6,08                    | 0,10           | 0,36                    | 0,30         | 19,52        | 14,74        | 0,52                                       | 2,75                    |
| 4       | 55,35                      | 7,72                    | 0,12           | 0,39                    | 0,28         | 18,41        | 13,96        | 0,52                                       | 3,25                    |
| 5       | 55,08                      | 9,35                    | 0,14           | 0,41                    | 0,26         | 17,31        | 13,18        | 0,53                                       | 3,75                    |
| 6       | 54,80                      | 10,99                   | 0,16           | 0,44                    | 0,25         | 16,20        | 12,40        | 0,53                                       | 4,25                    |
| 7       | 54,52                      | 12,63                   | 0,18           | 0,46                    | 0,23         | 15,10        | 11,62        | 0,53                                       | 4,75                    |
| 8       | 54,24                      | 14,26                   | 0,20           | 0,49                    | 0,21         | 13,99        | 10,84        | 0,53                                       | 5,25                    |
| 9       | 53,96                      | 15,90                   | 0,22           | 0,51                    | 0,19         | 12,89        | 10,06        | 0,53                                       | 5,75                    |
| 10      | 53,68                      | 17,54                   | 0,24           | 0,54                    | 0,18         | 11,78        | 9,29         | 0,53                                       | 6,25                    |
| 11      | 53,40                      | 19,17                   | 0,25           | 0,56                    | 0,16         | 10,68        | 8,51         | 0,53                                       | 6,74                    |

При  $1250^\circ\text{C}$  добавки диопсидита повышают спекаемость масс (см. рис. 1). Содержание диопсидита 30% и выше значительно интенсифицирует процесс спекания. Добавка к глине диопсидита снижает температуру образования жидкой фазы. Наиболее легкоплавкими являются массы, содержащие 50 и 55% диопсидита. Эти составы имеют очень узкий интервал

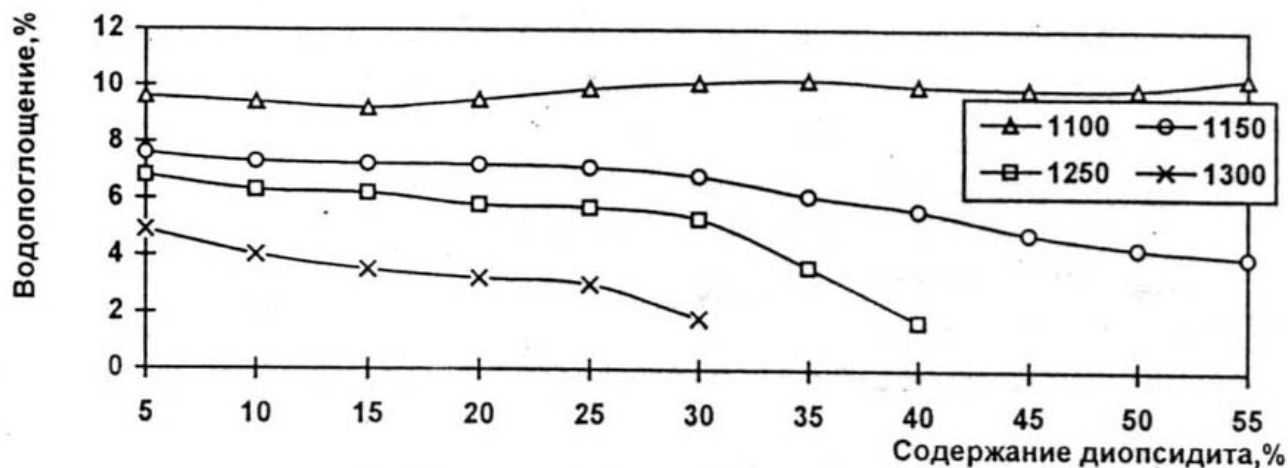


Рис. 1. Зависимость водопоглощения образцов 1-11 от содержания диопсидита.

между началом спекания и оплавлением образцов, т.к. диопсидит с глинистыми минералами образует легкоплавкие эвтектики. Составы, содержащие больше 45% диопсидита, характеризуются пониженной огнеупорностью. При увеличении количества глины в массе температура спекания повышается.

С увеличением содержания диопсидита в массе усадка уменьшается (см. рис. 2). Диопсидит является отошающим материалом, и уменьшение усадки идет практически пропорционально содержанию диопсидита. При температуре 1250 °C минимальная усадка наблюдается у масс с содержанием диопсидита 30-45%.

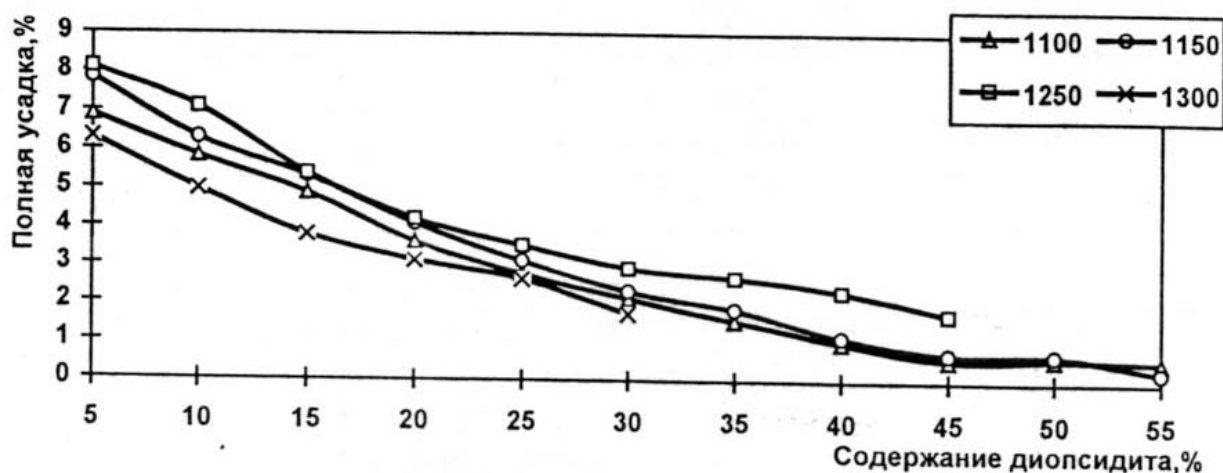


Рис. 2. Зависимость полной усадки образцов 1-11 от содержания диопсидита.

Следовательно, наиболее благоприятны добавки диопсидита в количестве 30-40%, снижается усадка, температура обжига и повышается интенсивность спекания масс.

Влияние добавок диопсидита на свойства традиционного фарфора исследовалось на базовом составе фарфоровой массы Хайтинского завода (глина трошковская 50%; кварцевый песок-30%; полевой шпат-20%). Слюдянский диопсидит вводился в количестве 5,10,15,...50

мас, % (сверх 100%). Образцы прямоугольной формы 60x30x5 формовали из пресс-порошка влажностью 8% при давлении прессования 40 МПа. Определяли водопоглощение и механическую прочность на изгиб.

При температурах обжига 1150 и 1200 °С образцы ряда М не спекаются либо имеют слишком большое водопоглощение и низкую механическую прочность.

При температуре обжига 1250 °С оптимальными являются добавки диоксида 5-10% (сверх 100%). При содержании диоксида 15-50% (сверх 100%) увеличивается пористость, снижается механическая прочность образцов.

При температуре 1300 °С у масс М25-М50 наблюдается диффузия стекла на поверхность. Добавление диоксида в большем количестве приводит к остекловыванию образцов. По свойствам лучшими являются массы М5-М10. Они имеют наиболее высокую прочность. При увеличении содержания диоксида в массе от 15 до 35 (сверх 100%) механическая прочность образцов ухудшается, несмотря на уменьшение открытой пористости образцов. Это объясняется увеличением закрытой пористости и содержания стекловидной фазы.

*Разработка состава хозяйственного фарфора с вводом диоксида.*

Эксперимент планировался при помощи симплекс-метода. Содержание трошковой глины задавалось в интервале 30-60 %, полевого шпата-8-30%, диоксида 10-40%, шаг 1%. Расчеты производились с использованием лицензионной программы «MathCAD 2.04» компании Mathsoft Inc.

Составы пересчитывались на диаграммы состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  по правилу Рихтера. Массы, изображающие точки которых попали в поле кристаллизации муллита и тридимита, отбрасывались. Далее исследовались массы, изображающие точки которых попали в поле кристаллизации анортита. Спекаемость масс оценивалась по водопоглощению и кажущейся плотности обожженных образцов. Температура обжига не превышала 1250 °С.

На основании анализа полученных данных выбран состав массы, обозначенный Т20. Состав массы Т20 (%): глина трошковая- 60, нарын-кунтинский полевой шпат- 20, слюдянский диоксид- 20. Химический состав массы Т20 представлен в табл. 4.

Таблица 4.

| Химический состав фарфоровой массы Т20 |                         |                |                         |              |              |              |  |                         |
|--|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--|-------------------------|
| Содержание оксидов, мас. %             |                         |                |                         |              |              |              |  |                         |
| $\text{SiO}_2$                         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ | $\Delta m_{\text{прк}}$ |
| 55,34                                  | 24,18                   | 0,28           | 0,55                    | 0,07         | 5,11         | 4,35         | 3,08                                     | 7,04                    |



Изображающая точка приведенного состава Т20 на диаграмме состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  лежит в поле первичной кристаллизации анортита.

Физико-механические свойства фарфора Т20: водопоглощение 0 %; кажущаяся плотность  $2,8 \text{ г/см}^3$ ; механическая прочность на изгиб 68,7 МПа; КТР  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$ ; воздушная усадка 1,85%; огневая усадка 6%.

#### *Хозяйственный фаянс с вводом диопсидита и волластонита*

Одной из задач, поставленных в данной работе, было исследование возможности применения каменной глины, трошковской глины 4 сорта и красных легкоплавких глин в составах масс для производства фаянса.

Изучалась возможность применения в составе фаянсовой массы каменной глины в сочетании с диопсидитом и волластонитом. Для определения оптимального состава в массу-основу К вводили диопсидит в количестве 5, 10, 15, 20...50, 60, 85, 100, 150% (сверх 100%). Состав массы-основы К (мас.%): глина каменная- 70; полевого шпат- 20; волластонит-10.

Компонентные и химические составы масс приведены в табл. 5-6.

Таблица 5.

Компонентные составы фаянсовых масс с каменной глиной

| Наименование | Глина каменная | Полевой шпат | Волластонит | Диопсидит |
|--------------|----------------|--------------|-------------|-----------|
| К5           | 67             | 19           | 9           | 5         |
| К10          | 63             | 18           | 9           | 10        |
| К15          | 61             | 17           | 9           | 13        |
| К20          | 58             | 17           | 8           | 17        |
| К25          | 56             | 16           | 8           | 20        |
| К30          | 54             | 15           | 8           | 23        |
| К35          | 52             | 15           | 7           | 26        |
| К40          | 50             | 14           | 7           | 29        |
| К45          | 48             | 14           | 7           | 31        |
| К50          | 47             | 13           | 7           | 33        |
| К60          | 44             | 12           | 6           | 38        |
| К85          | 38             | 11           | 5           | 46        |
| К100         | 35             | 10           | 5           | 50        |
| К150         | 28             | 8            | 4           | 60        |

Таблица 6.

Химические составы фаянсовых масс с каменной глиной

| Наим. | Содержание оксидов, мас.% |                         |                |                         |              |              |  |                         |
|-------|---------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--|-------------------------|
|       | $\text{SiO}_2$            | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ | $\Delta m_{\text{прк}}$ |
| КО    | 61,79                     | 19,42                   | 0,99           | 0,95                    | 5,22         | 0,32         | 2,82                                       | 8,49                    |
| К5    | 61,70                     | 18,63                   | 0,95           | 0,94                    | 5,85         | 1,15         | 2,70                                       | 8,08                    |
| К10   | 61,26                     | 17,61                   | 0,89           | 0,93                    | 6,97         | 2,00         | 2,58                                       | 7,76                    |
| К15   | 61,00                     | 17,01                   | 0,87           | 0,92                    | 7,64         | 2,49         | 2,47                                       | 7,60                    |
| К20   | 60,97                     | 16,39                   | 0,83           | 0,90                    | 8,08         | 3,16         | 2,48                                       | 7,2                     |
| К25   | 60,73                     | 15,78                   | 0,80           | 0,89                    | 8,74         | 3,67         | 2,35                                       | 7,04                    |
| К30   | 60,45                     | 15,18                   | 0,78           | 0,88                    | 9,42         | 4,18         | 2,23                                       | 6,88                    |

Таблица 6 (продолжение).

| Наим. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O | Δm <sub>прк</sub> |
|-------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|-------------------|
| K35   | 60,52            | 14,76                          | 0,75             | 0,88                           | 9,61  | 4,67  | 2,25                                | 6,56              |
| K40   | 60,29            | 14,17                          | 0,72             | 0,86                           | 10,26 | 5,17  | 2,13                                | 6,40              |
| K45   | 60,12            | 13,74                          | 0,69             | 0,85                           | 10,73 | 5,51  | 2,13                                | 6,23              |
| K50   | 59,91            | 13,35                          | 0,68             | 0,85                           | 11,18 | 5,86  | 2,00                                | 6,15              |
| K60   | 59,83            | 12,54                          | 0,65             | 0,84                           | 11,80 | 6,68  | 1,89                                | 5,77              |
| K85   | 59,47            | 11,11                          | 0,56             | 0,81                           | 13,12 | 8,02  | 1,79                                | 5,12              |
| K100  | 59,15            | 10,29                          | 0,52             | 0,79                           | 14,02 | 8,69  | 1,67                                | 4,87              |
| K150  | 58,61            | 8,47                           | 0,41             | 0,76                           | 15,79 | 10,38 | 1,43                                | 4,15              |

Образцы изготавливались по методике, описанной выше. Массы обжигались при 1200°C и 1250°C, выдержка 1 час. Водопоглощение и механическая прочность на изгиб обожженных образцов определялись по стандартной методике.

На основании экспериментальных данных построены графики зависимости водопоглощения и механической прочности на изгиб от содержания диопсидита в массе сверх 100% (рис.3).

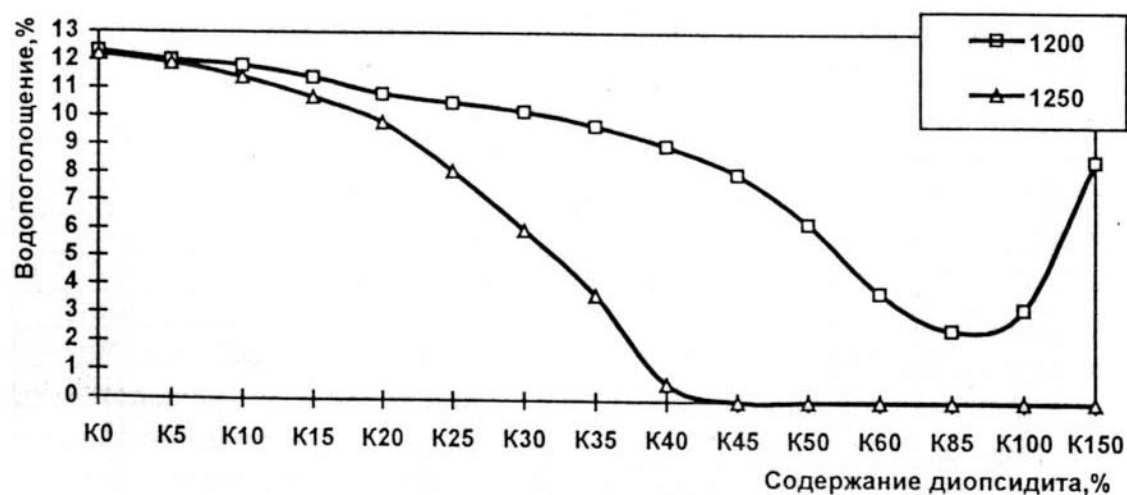


Рис. 3. Зависимость водопоглощения образцов K0-K150 от содержания диопсидита.

На графике зависимости водопоглощения от содержания диопсидита при 1200°C водопоглощение составов K0-K45 постепенно снижается. При содержании диопсидита 85% наблюдается минимум водопоглощения. Начиная с содержания диопсидита 100 % и выше водопоглощение масс возрастает.

Механическая прочность образцов (рис. 4) повышается при увеличении содержания диопсидита от 5 до 40% (сверх 100%). При дальнейшем увеличении содержания диопсидита в массе механическая прочность образцов снижается, это связано с образованием большого количества стеклофазы, изменением соотношения кристаллической и стекловидной фаз.

Наибольшее количество стеклофазы наблюдается при содержании диопсидита 85-100%. С повышением температуры до 1250°C механическая прочность увеличивается у образцов с содержанием диопсидита 5-40% (сверх 100%), Образцы из масс K50-K150 оплавляются.

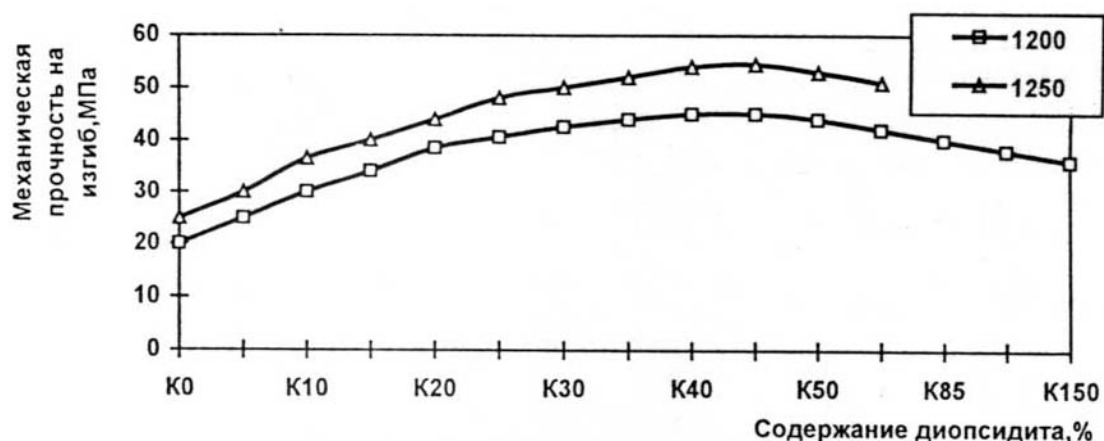


Рис. 4. Зависимость механической прочности образцов K0-K150 от содержания диопсидита

Наибольшую усадку имеют массы K85-K100. Кроме того, интервал спекшегося состояния начинает заметно сужаться с массы K35. Составы масс K85-K100 более близки к эвтектическому, интервал спекшегося состояния масс при образовании эвтектик составляет 30-50 °C.

По данным рентгенофазового анализа оценивалось изменение фазового состава масс ряда К в зависимости от содержания диопсидита. Анализ рентгенограмм составов ряда К показал, что анортит начинает формироваться при содержании диопсидита в массе 10-15%. При насыщении расплава оксидами кальция, магния, алюминия и кремния начинается кристаллизация первичной фазы муллита, затем анортита. По мере повышения количества диопсидита в массе концентрация оксида кальция в расплаве повышается, что способствует увеличению количества образовавшегося анортита и уменьшению количества муллита. При содержании диопсидита в массах 35-40% (сверх 100%) муллита практически нет. Кристаллическая фаза меняет состав от кварц-муллитового до кварц-анортитового. Кристаллическая фаза в массе K40 представлена кварцем и анортитом, так же слабо проявляется волластонит. При дальнейшем увеличении содержания диопсидита в массе до 60-85% в составе кристаллической фазы начинает проявляться диопсид. Кристаллическая фаза массы K85 представлена кварцем, анортитом, диопсидом и волластонитом. С увеличением содержания диопсидита в массе до 100-150% диопсид становится основным минералом в составе кристаллической фазы. Кристаллическая фаза массы K350 представлена кварцем, анортитом, диопсидом и кордиеритом.

*Хозяйственный фаянс с трошковской глиной 4 сорта.* Составы фаянсовых масс K20-K100 прорабатывались также с более дешевой трошковской глиной 4 сорта вместо

беложгущейся каменной (маркировка составов соответственно Н20-Н100). 4 сорт трошковской глины отличается более высоким содержанием оксидов железа (см. табл. 1). Химические составы масс Н20-Н100 представлены в табл. 7.

Таблица 7.

| Химические составы масс ряда Н |                            |                                |                  |                                |       |      |                                    |                   |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|------------------------------------|-------------------|
| Наименование                   | Содержание оксидов, мас. % |                                |                  |                                |       |      |                                    |                   |
|                                | SiO <sub>2</sub>           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | Δm <sub>прк</sub> |
| Н20                            | 58,82                      | 12,7                           | 0,02             | 6,48                           | 9,16  | 5,15 | 3,01                               | 4,99              |
| Н25                            | 58,66                      | 12,23                          | 0,02             | 6,27                           | 9,79  | 5,59 | 2,85                               | 4,59              |
| Н30                            | 58,44                      | 11,76                          | 0,02             | 6,08                           | 10,43 | 6,03 | 2,72                               | 4,52              |
| Н35                            | 58,60                      | 11,47                          | 0,02             | 5,88                           | 10,58 | 6,45 | 2,71                               | 4,29              |
| Н40                            | 58,44                      | 11,18                          | 0,02             | 5,67                           | 11,21 | 6,89 | 2,38                               | 4,21              |
| Н45                            | 58,34                      | 10,69                          | 0,02             | 5,47                           | 11,62 | 7,16 | 2,56                               | 4,13              |
| Н50                            | 58,18                      | 10,34                          | 0,02             | 5,38                           | 12,05 | 7,47 | 2,43                               | 4,1               |
| Н60                            | 58,29                      | 9,92                           | 0,02             | 5,07                           | 12,42 | 8,03 | 2,42                               | 3,83              |
| Н70                            | 59,07                      | 9,31                           | 0,03             | 4,77                           | 13,25 | 8,59 | 2,26                               | 3,72              |
| Н85                            | 58,05                      | 8,7                            | 0,03             | 4,47                           | 13,84 | 9,33 | 2,13                               | 3,45              |
| Н100                           | 57,74                      | 8,18                           | 0,02             | 4,16                           | 14,68 | 9,9  | 1,99                               | 3,33              |

При обжиге массы ряда Н ведут себя аналогично массам К, но увеличение содержания оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило снизить температуру обжига на 50°C.

Лучшими по физико-механическим свойствам являются массы К20-К30 и Н30-Н40. Интервал спекания масс около 100°C. Оптимальное содержание диопсидита в фаянсовых массах при использовании беложгущихся глин Каменского и Трошковского месторождений составляет 15-29%, волластонита 7-10%.

Оптимальным является состав К20. При температуре обжига 1150-1170°C он характеризуется хорошими физико-механическими свойствами: механической прочностью на изгиб 32МПа, низким водопоглощением (9,8%), высокой термостойкостью (120°C); плотностью 2,42 г/см<sup>3</sup>, достаточно широким интервалом спекания (около 100°C) и хорошими эстетическими свойствами.

При разработке фаянсовых масс для производства облицовочной плитки использовали легкоплавкие красные глины Максимовского и Ново-Разводнинского месторождений, отходы обогащения пегматитов Забайкальского ГОКа (кварц-полевошпатовый концентрат), волластонит и диопсидит Слюдянского месторождения.

Эксперимент планировался при помощи симплекс-метода. Составы масс подбирались, исходя из свойств используемых материалов. Содержание глинистых компонентов изменялось в пределах 40-80%, кварц-полевошпатового концентрата 15-30%, волластонита 5-20%, диопсидита 15-35%, шаг 1%. Расчеты производились с использованием лицензионной программы «MathCAD 2.04» компании Mathsoft Inc..

Составы масс пересчитывались по правилу Рихтера на тройную систему  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , по диаграмме состояния которой определялся фазовый состав и ориентировочная температура обжига. Массы, находящиеся на низкотемпературных изотермах, отбирались для дальнейшего исследования. Экспериментально определялись свойства масс: спекаемость и механическая прочность на изгиб. Спекаемость масс оценивалась по водопоглощению и кажущейся плотности обожженных образцов. Температура обжига составляла 1050-1100°C. Оптимальным является состав П6. Компонентный и химический составы массы П6 представлены в табл. 8-9.

Таблица 8.

Компонентный состав фаянсовой массы П6

| Максимовская глина | КПШК | Диопсидит | Волластонит |
|--------------------|------|-----------|-------------|
| 56                 | 30   | 7         | 7           |

Таблица 9.

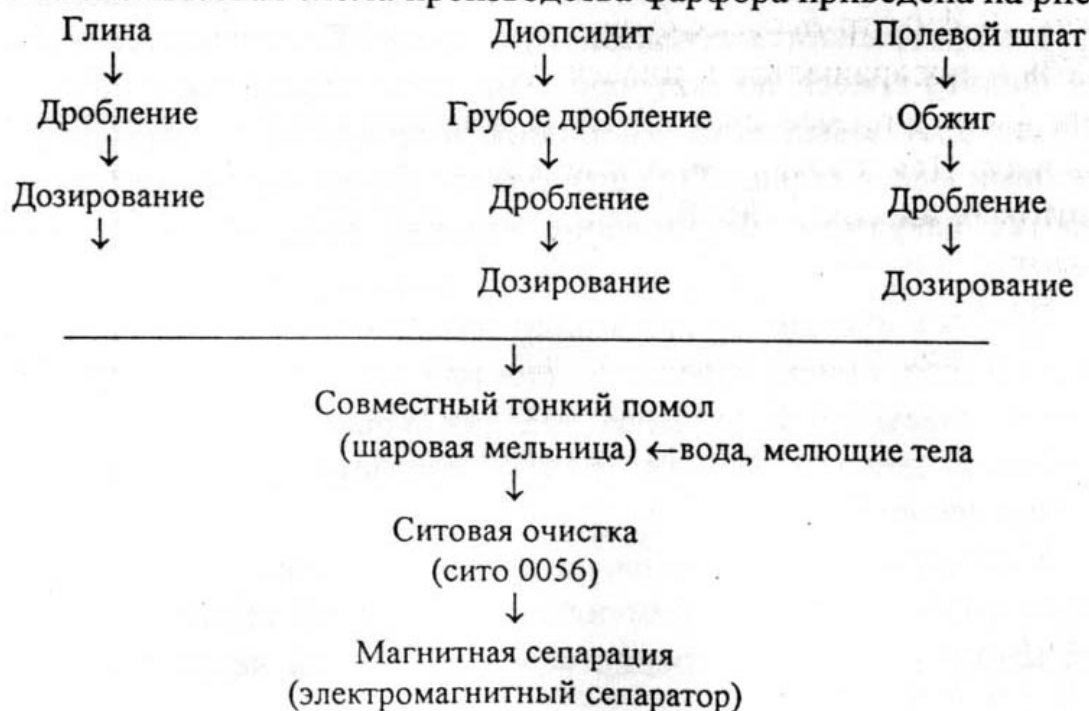
Химический состав массы П6

| Содержание оксидов, мас. % |           |         |           |       |       |       |              |        |          |
|----------------------------|-----------|---------|-----------|-------|-------|-------|--------------|--------|----------|
| $SiO_2$                    | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $FeO$ | $CaO$ | $MgO$ | $K_2O+Na_2O$ | п.п.п. | $\Sigma$ |
| 64,88                      | 13,47     | 0,51    | 3,98      | 0,02  | 1,63  | 2,93  | 5,6          | 6,98   | 100      |

Физико-механические свойства фаянсовой массы П6: водопоглощение 11,7%, механическая прочность на изгиб 24,5МПа, полная усадка 1,29%.

В четвертой главе предложена технология хозяйственного фарфора и представлены свойства готовых изделий.

Технологическая схема производства фарфора приведена на рис.5.



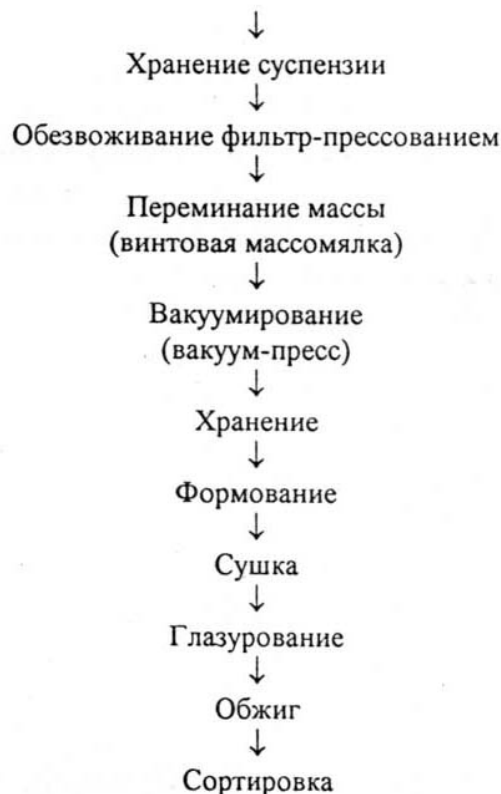


Рис. 4.1. Технологическая схема подготовки фарфоровой массы

Предусмотрено совместное измельчение всех компонентов фарфоровой массы. Тонина помола отошающих материалов контролируется при помощи сита 0056, остаток на сите должен составлять 1-2%. Продолжительность помола составляет 5-8 часов. Оптимальное содержание воды 64-68%. Полученную суспензию процеживают через вибросито 0056, затем пропускают через электромагнитные сепараторы для удаления частиц железа, после чего накачивают мембранными насосами в камерные фильтр-прессы. В фильтр-прессах суспензия обезвоживается до содержания воды 19-26% и превращается в пластичную массу. Продолжительность накачивания фильтр-пресса до получения массы с влажностью 25% составляет 1,5-2 часа. Для повышения однородности пластичной массы ее проминают в винтовых массомаялках. Большая однородность массы достигается при ее обработке вакуумом. Формование изделий осуществляется пластичным способом.

Плоские изделия сушат в один или два приема на гипсовых формах (блюда в один прием, тарелки в один или два приема). Длительность сушки в один прием 2-3 часа. Полые изделия сушат в два приема, при наличии приставных деталей - в три (при склеивании приставных деталей по «сухому» черепку).

Благодаря использованию трошковской глины в технологии хозяйственного фарфора можно применять однократный обжиг. Содержащийся в глине алюмокремнегель прочно склеивает сырой черепок и препятствует его размоканию в глазури. Исследования показали,

что изделия, обожженные однократно, не уступают по качеству изделиям после двукратного обжига. Выдержка при максимальной температуре 1200°C составляет 2 часа.

*Свойства изделий из хозяйственного фарфора.*

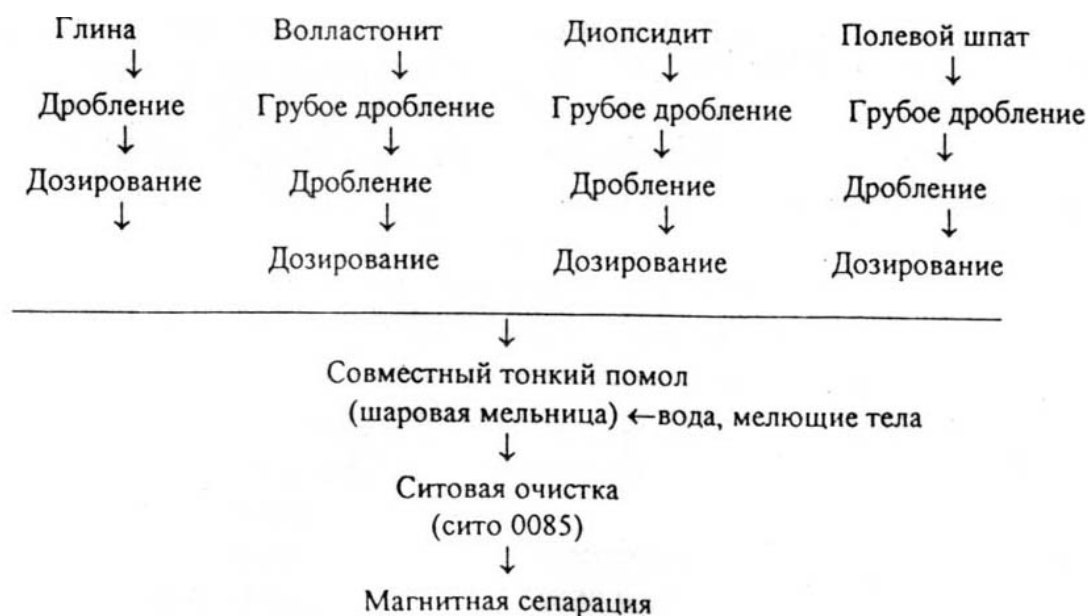
Просвечиваемость определялась по ГОСТу 24769-81, белизна - по ГОСТу 24768-81, стойкость к термоудару определялась методом разрушающего температурного перепада по ГОСТу 24770-81. Результаты испытаний приведены в табл. 10.

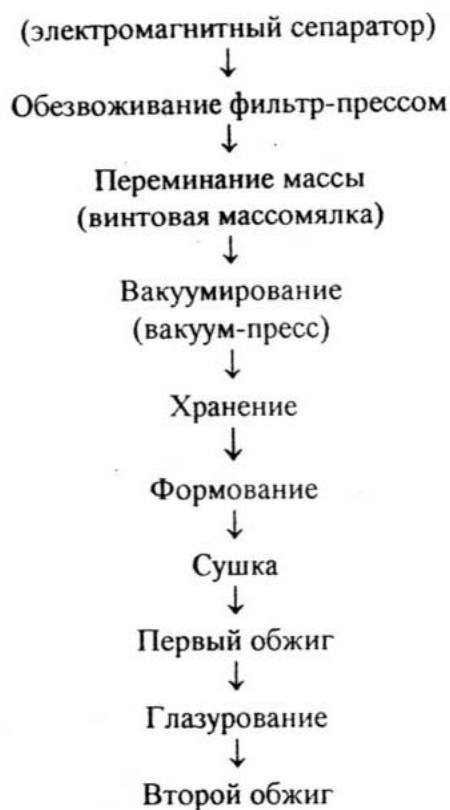
Таблица 10.

| Свойства изделий из хозяйственного фарфора |                                       |            |                     |
|--|---------------------------------------|------------|---------------------|
| Пористость, %                              | Разрушающий температурный перепад, °C | Белизна, % | Просвечиваемость, % |
| 0,0  | 140                                   | 68,2       | 0,7                 |

В пятой главе предложена технология хозяйственного фаянса и представлены свойства готовых изделий.

По технологии, приведенной на рис.6, предусматривается совместный мокрый помол сырьевых компонентов до остатка на сите 0063 1,5-2%. Ситовое обогащение суспензии производят на вибрационном сите с сеткой 0085, а магнитное обогащение- с помощью электромагнитов. Обезвоживание суспензии до получения массы с влажностью 19-26% производят на фильтр-прессах. Для получения однородной структуры пластичную массу проминают на винтовой массомялке. Для вылеживания массу складывают в темные сырые массохранилища на 7-10 суток. Формование изделий осуществляется пластичным способом. Сушка изделий осуществляется на участке предварительной сушки при температуре 65 °C, а досушка после снятия с гипсовых форм при температуре 100 °C в туннельном сушиле отходящими газами печи. Общая длительность сушки фаянсовых изделий до влажности 2% составляет 3-3,5 часа.





I

Рис. 6. Технологическая схема полготовки фаянсовой массы.

Обжиг фаянсовой посуды проводят в два этапа: сначала при более высокой температуре для получения черепа необходимых эксплуатационных свойств, а затем при более низкой для разлива и закрепления глазури. Максимальная температура утельного обжига 1150-1170°C, выдержка 2-4 ч. Продолжительность обжига 15-20 ч. Изделия глазуруют на конвейерных линиях окунанием в глазурную суспензию. Второй раз обжигают изделия при максимальной температуре 1020-1050 °C, продолжительность обжига 12-16 ч.

#### *Свойства изделий*

Стойкость к термоудару определялась методом последовательных теплосмен по ГОСТу 24770-81, влажностное расширение определяли по ГОСТу 13993-78, прочность на изгиб- по ГОСТу 473-8-81, кислотостойкость- по ГОСТу 473.1-81, водопоглощение- по ГОСТу 473.3-81. Результаты испытаний приведены в табл. 11.

Таблица 11.

#### Свойства фаянсовых изделий

| Пористость,<br>% | Термостойкость,<br>°C | Механическая<br>прочность на из-<br>гиб, МПа | Кислото-<br>стойкость, % | Твердость<br>по Моосу |
|------------------|-----------------------|--|--------------------------|-----------------------|
| 5,4              | 120                   | 32   | 98                       | 5                     |



## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Результаты теоретических и экспериментальных исследований и производственного испытания позволяют сделать следующие выводы:

1. Оптимальным соотношением диопсидита с глиной является 2:3. При таком соотношении снижается огневая усадка массы, температура обжига. Соотношение 1:1 наиболее близко к эвтектическому составу, поэтому масса имеет узкий интервал спекания (20-30°C), что является нежелательным.
2. Оптимальными добавками диопсидита в традиционный фарфор являются добавки 5-10 мас.% (сверх 100%). Диопсид образует легкоплавкие эвтектики с глинистыми материалами, что способствует образованию расплава при более низких температурах и повышению интенсивности спекания масс. Температура обжига снижается на 70-80 С. Повышаются прочность, термостойкость, просвечиваемость, снижается усадка фарфора.
3. Добавка необогащенного слюдянского диопсидита изменяет состав кристаллической фазы фарфора от кварц-муллитового до кварц-анортит-диопсидового. Активное образование анортита в керамических массах, содержащих диопсидит и волластонит, идет в интервале температур 1150-1250°C.
4. Разработан состав массы для производства хозяйственного фарфора с использованием слюдянского диопсидита. Температура обжига хозяйственного фарфора 1200-1250°C, что на 100-150°C ниже традиционной.
5. Технология хозяйственного фарфора, содержащего трошковскую глину 60%, слюдянский диопсидит 20%, нарын-кунтинский полевой шпат 20% включает однократный скоростной обжиг толстостенных изделий и двукратный- тонкостенных.
6. Разработан состав массы хозяйственного фаянса (%): каменная глина 58; полевой шпат 17; волластонит 8; диопсид 17. Температура обжига 1150-1170°C (для традиционного фаянса- 1250-1280°C).
7. Разработан состав массы для производства облицовочных плиток, включающий красную легкоплавкую глину, отходы обогащения пегматитов Забайкальского ГОКа (кварц-полевошпатовый концентрат), волластонит и диопсидит Слюдянского месторождения.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Использование волластонита в массах для хозяйственного фарфора. /Оборина М.А., Азаров Г.М., Беяков А.В./Тез. докл. на Всерос. совещ. «Наука и технология силикатных материалов в совр. усл. рыночной экономики», Москва, 6-9 июня 1995.
2. Диопсид- сырье для производства фарфора /Оборина М.А., Азаров Г.М., Власов А.С., Майорова Е.В.//Стекло и керамика, №8, 1995.

3. Волластонитовое сырье и области его применения /Оборина М.А., Азаров Г.М., Беляков А.В., Майорова Е.В.//Стекло и керамика, №9, 1995.
4. Использование волластонита в производстве фарфора и глазури /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В.//Современные проблемы строительного материаловедения. Вторые академические чтения РААСН. Часть 2. Новые материалы и изделия из керамики и минеральных расплавов общестроительного и специального назначения. Казань, 1996.
5. Использование отходов обогащения пегматитов в производстве кровельных материалов и кафеля. /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В. //Современные проблемы строительного материаловедения. Вторые академические чтения РААСН. Часть 2. Новые материалы и изделия из керамики и минеральных расплавов общестроительного и специального назначения. Казань, 1996.
6. Керамические декоративные плиты, содержащие диопсид./Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В. //Современные проблемы строительного материаловедения. Вторые академические чтения РААСН. Часть 2. Новые материалы и изделия из керамики и минеральных расплавов общестроительного и специального назначения. Казань, 1996.
7. Полусухое прессование строительного кирпича из аргиллитовых глин Чудничного месторождения. /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В. //Современные проблемы строительного материаловедения. Вторые академические чтения РААСН. Часть 2. Новые материалы и изделия из керамики и минеральных расплавов общестроительного и специального назначения. Казань, 1996.
8. Использование диопсида в керамических массах /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В. // Тез. докл. на науч.-техн. конф. ИВВАИУ, Иркутск, 1998.
9. Мягкий фарфор на основе слюдянского волластонита /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В.// Тез. докл. на науч.-техн. конф. ИВВАИУ, Иркутск, 1998.
- 10.Методика расчета термодинамики пиросиликатных реакций /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В. // Тез. докл. на науч.-техн. конф. ИВВАИУ, Иркутск, 1998.
- 11.Использование нетрадиционного глинистого сырья в керамическом производстве Байкальского региона./Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В. //Научно-практическая конференция «Проблемы природопользования в Байкальском регионе», Иркутск, 1997.
- 12.Расширение сырьевой базы для производства строительной керамики. /Оборина М.А., Азаров Г.М., Майорова Е.В.// Тез. докл. на науч.-техн. конф., Новосибирск, 1998.
- 13.Industrial wastes for making ceramics used in civil engineering and astringent /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Сборник материалов Междунар. конф. «Окружающая среда и процессы переработки минерального сырья», Острава, Чехия, 1998.
- 14.Применение природного диопсида в производстве тонкой керамики. /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Сборник ИрГТУ «Знания-в практику», Иркутск, 1998.

15. Возможности получения мягкого фарфора, содержащего волластонит. /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Сборник ИрГТУ «Знания - в практику», Иркутск, 1998.
- 16.Термодинамический метод исследования силикатных систем. /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Сборник ИрГТУ «Знания - в практику», Иркутск, 1998.
- 17.Использование техногенного сырья в силикатной промышленности. /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Сборник ИрГТУ «Знания - в практику», Иркутск, 1998.
- 18.Оптимальное использование местного силикатного сырья. /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Сборник ИрГТУ «Знания - в практику», Иркутск, 1998.
- 19.Утилизация техногенного сырья. /Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А. //Тез. докл. на Междунар. научно-практич. конф. «Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья». Иркутск, 1998.