

Л. Н. Нажарова, Г. Г. Мингазова, Т. С. Гнусина,
А. С. Марьяна, А. В. Чулакова, К. Г. Егорова

ГЛАЗУРИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

Ключевые слова: диатомит, плавни, нефриттованная глазурь.

В работе представлены составы и способы приготовления нефриттованной глазури на основе Инзенского диатомита; методы нанесения глазурного шликера на керамический черепок; температурные режимы обжига; механизм спекания глазури и керамического черепка. Рассмотрены основные факторы, влияющие на качество изделия.

Keywords: diatomite, fusible agent, raw glaze.

The paper presents composition and methods for preparing raw glaze based on Inzensk diatomite; methods for applying glazed slurry to ceramic ware; temperature conditions of firing; sintering behavior of glaze and ceramic. The authors characterize the main factors that influence the product quality.

Введение

Керамические конструкционные материалы широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Они отличаются исключительным многообразием свойств и многофункциональностью. Достоинством керамики являются высокая доступность сырья, простота технологического процесса, экологичность производства и утилизации отходов.

Однако, керамике присущ и ряд существенных недостатков, в числе которых чувствительность к термоударам, низкое временное сопротивление, высокая пористость. Для их устранения используют различные методы, одно из направлений – применение различных защитных покрытий, в частности глазурей. Глазурованное изделие приобретает такие технические свойства как легкость очистки, твердость, влагонепроницаемость, износостойкость и пониженная пористость.

В последнее время производители керамических стеновых материалов также стали использовать глазури для покрытия лицевой стороны изделий. Декоративное глазурное покрытие керамического кирпича значительно удешевляет отделочные работы за счет устранения технологических операций облицовки дорогостоящей керамической плиткой или покраски недолговечными красками или пастами. Глазурованный кирпич сохраняет физико-механические характеристики, приобретает дополнительную морозостойкость, стойкость к загрязнениям, влиянию агрессивных сред, атмосферных осадков, а также улучшаются эстетические характеристики изделия [1,2].

По способу приготовления глазури подразделяются на сырые (нефриттованные) и фриттованные.

Фриттованные глазури получают сплавлением смеси сырьевых материалов в диапазоне температур 1300-1600°C, с последующим охлаждением и измельчением. Перед нанесением на изделия такие глазури растворяют в воде. В составе большинства фриттованных глазурей присутствуют соединения фтора, оксида свинца, соли кадмия,

которые выделяются в процессе обжига, что значительно ухудшает экологическую обстановку. В связи с чем, отечественной и зарубежной промышленностью все больше востребованы прозрачные глазури, которые не содержат токсичные соединения.

Сырые глазури - самые простые в изготовлении. При их приготовлении сырьевые материалы взвешиваются согласно рецептам, перемалываются и перемешиваются с водой. Сырые глазури, как правило, не содержат токсичных оксидов, а их термическая обработка (плавление, силикатообразование и спекание компонентов) происходит на стадии обжига керамических изделий. Однако, следует иметь в виду, что обжиг изделий с нанесением сырых глазурей происходит при температурах на 100-150°C выше по сравнению с фриттованными аналогичного состава, так как необходимые химические процессы образования силикатов и других соединений у фриттованных глазурей происходили во время их плавления [1,2].

Целью данной работы является получение нефриттованных прозрачных экологически чистых глазурей для изделия декоративного и хозяйственного назначения.

Экспериментальная часть

В качестве основных компонентов нефриттованных глазурей в работе использовали диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области РФ (ТУ5761-001-59266087-2005) и Na_2CO_3 сода кальцинированная ГОСТ 5100-85.

В качестве добавок в составе глазурей использовали доломит ГОСТ 23672-79, полевые шпаты ГОСТ 4422-73.

Диатомит относится к высококремнистым аморфным породам опал-кristобалитовой группы. Из всех пород этой группы они считаются наиболее перспективным промышленным сырьем, так как имеют стабильный химико-минералогический состав, обусловленный спецификой условий их образования [3,4]. Основным достоинством опал-кristобалитного сырья является содержание большого количества аморфной фазы диоксида

кремния (до 70%) и высокая дисперсность, в связи с чем, диатомиты обладают большой свободной поверхностной энергией и значительно активнее вступают в реакции. Применение диатомита, как основного компонента в составе глазурей позволяет исключить из технологического процесса крайне невыгодные и энергоемкие операции варки глазурей и длительного помола сырья.

В таблице 1 представлены химические составы использованных в работе минералов. Химические и минералогические составы определены в АТСИЦ ФГУП ЦНИИ Геолнеруд.

Таблица 1 - Химический состав исходного сырья

Диатомит Инзенского месторождения	Глина Ключищенского месторождения	Содержание оксидов в масс. %
81,08	69,09	SiO ₂
0,32	0,84	TiO ₂
5,63	11,73	Al ₂ O ₃
2,69	4,77	Fe ₂ O ₃
0,01	0,098	MnO ₂
0,68	2,57	CaO
0,87	1,67	MgO
0,19	1,02	Na ₂ O
1,14	2,04	K ₂ O
0,08	0,09	P ₂ O ₅
0,05	0,05	SO ₃
7,50	5,67	ППП

В минералогическом составе глины Ключищенского месторождения представлены: кварц - 40±6%; глинистые минералы (разбухающий смешаннослойный глинистый минерал иллит-сметтит – 41%, диоктаэдрическая слюда-3%, каолинит – 1%, хлорит – 1%); полевые шпаты (плагиоклаз - 7±2%, КППШ - 4±2%; кальцит-2±1%; доломит <1%; анатаз <1%).

Минералогический состав диатомита Инзенского месторождения представлен рентгеноаморфным кремнеземом (70%), монтмориллонитом (14%), слюдой (7%), каолинитом (1%), также содержатся кварц (8%) и полевые шпаты (1%).

В природных аморфных разновидностях кремнезема содержится значительное количество органических веществ, которые при нагревании выделяются в виде газа и могут окрашивать изделия в темный цвет. Поэтому в работе Инзенский диатомит был предварительно прокален при температуре 450°C в течение 1 часа для полного выгорания органических примесей и удаления воды [3].

Глазурь наносилась на керамические черепки размером 50×50×8 мм, изготовленные из глины Ключищенского месторождения, а также образцы из глины с добавками диатомита от 10% до 90%. Хорошее химическое сродство керамического черепка с глазурью играет важную роль при изготовлении глазурованных изделий. Ключищенская глина, количественный и

качественный составы которой являются средними показателями глин Татарстана, и диатомит Инзенского месторождения, как видно из таблицы 1, близки по составу, что и обеспечивает их химическое сродство.

Для приготовления глазури исходные компоненты помещали в ступку и растирали для получения высокодисперсной (d_v менее 0,08 мм) и однородной массы. Затем шихту смешивали с водой для получения глазурного шликера с хорошей растекаемостью и равномерной плотностью. Ориентировочно массовое соотношение Ж:Т=2:1. Полученный шликер наносили на черепки методом окунания, распыления или кистью. Давали образцам подсохнуть на воздухе около 10 минут и помещали в муфельную печь. Обжиг образцов проводился в диапазоне температур 900-1000°C. Время подъема температуры 40-60 минут, время выдержки при выбранной температуре 60-90 минут. Охлаждали изделия в закрытой печи.

Для получения качественных глазурей варьировали состав шихты, способ нанесения глазури, температуру плавления, время обжига, температуру предварительной подготовки черепков.

В эксперименте использовались три основных способа нанесения глазури: пульверизация, окунание и кистью.

В связи с тем, что диатомит относится к высокопористым минералам вязкость и плотность глазурей, приготовленных на основе обожженного диатомита с течением времени увеличивались, вследствие адсорбции воды. Уменьшились их коэффициент текучести и укрывистость, поэтому при окунании и распылении получались неровные покрытия, которые ложились толстым и рыхлым слоем. После обжига такие покрытия имели плохую сцепляемость с черепком, собиралось и стягивалось. Глазурование кистью было наиболее удовлетворительным, получался ровный, малорастекающийся слой. Черепок интенсивно впитывал влагу, поэтому мазки наносились быстро. Необходимая толщина и равномерность покрытия достигалась при нанесении 2-3 слоев. Глазурь после обжига имела хорошую сцепляемость с черепком, высокую однородность и равномерность. В последующих экспериментах рассмотрены характеристики изделий, глазурование которых осуществляли кистью.

В работе [5] отмечено, что сырые глазури можно наносить либо на поверхность обожженного черепка, либо на поверхность сырца. Более экономичным является второй способ.

В экспериментах глазури наносили на черепки после их предварительной сушки при T=150-160°C или обжига T= 1000°C. Однако, в первом случае температура обжига изделия и разлива глазури должны идеально совпасть.

Структура и свойства глазурей непрерывно изменяются в процессе обжига. При этом на первой стадии обжига одновременно протекают параллельные физико-химические процессы: в черепке и в глазури. Исходные компоненты глазури диссоциируют и плавятся, а из необожженного

черепка происходит интенсивное удаление воды, которое приводит к увеличению пористости. На второй стадии происходит взаимодействие расплава глазури с подглазурным слоем, при этом силикатный расплав проникает в поры черепка, в результате чего происходит образование микротрещин и других дефектов глазури. В нашей работе качественными получались глазурованные покрытия на обожженных черепках, так как взаимное влияние физико-химические превращений наблюдается в меньшей степени.

Экспериментально подбирали оптимальный рецептурный состав шихты. Основные стеклообразующие составляющие диатомита имеют высокую температуру плавления. Для снижения температуры плавления в состав глазури вводили кальцинированную соду. Кальцинированная сода приводит к образованию на поверхности подложки силиката натрия. Количество соды достигало до 65% массы шихты. Увеличение содержания соды способствовало получению блестящих глазурей. Глазурь, содержащая 65% Na_2CO_3 , отличалась хорошей укрывистостью, прозрачностью, блеском. Однако, имели место и некоторые недостатки: большое количество мелкого цека, наличие газовых включений в толще глазурного покрытия, которые появлялись, в основном, в результате разложения карбоната натрия. Газовые пузырьки выходили на поверхность и лопались. Для устранения указанных недостатков глазури бала увеличена длительность температурной обработки: время подъема температуры с 40 до 60 минут и выдержки - с 60 до 90 минут и уменьшено количество соды до 50 %, что положительно повлияло на качество получаемых покрытий.

В дальнейшем, с целью снижения температуры плавления глазури, улучшения физико-химических свойств и снижения количества дефектов частично заменили соду на другие легкоплавкие компоненты, такие как полевые шпаты в количестве 5-7% и доломит- 5-10%. После введения шпата и доломита в шихту количество газовых включений и цека в глазурном покрытии, особенно в однослойном, значительно снизилось. При введении плавней в состав керамической массы, как правило, понижается температура ее спекания и огнеупорность, благодаря чему повышается плотность обожженного черепка и, как следствие, увеличивается предел прочности на разрыв, сжатие и излом, а также уменьшается водопоглощение. С другой стороны, при значительном содержании плавней механическая прочность материалов при высоких температурах снижается [5].

Обжиг глазурованных изделий применяется с целью изменения фазового и химического состава, снижения пористости и, как следствие, повышения и кажущейся плотности и прочности изделия. Движущей силой процесса является диффузия, в процессе обжига происходит перенос материала от одной части структуры к другой, что связано с изменением размера и формы зерен и пор.

В работе изменяли температуру разлива глазури от 900 до 1000^{°C}. Увеличение температуры способствовало улучшению глазурованного покрытия. Механизм обжига может быть представлен следующим образом. На первой стадии кальцинированная сода и доломит диссоциируют в диапазоне температур 500-900^{°C}, вступают во взаимодействие с сырьевыми материалами шихты и образуют легкоплавкие соединения. Образующаяся в процессе обжига жидкая фаза играет роль связки, способствует спеканию материала, за счет частичного растворения зерен, их сближения, срастания и уплотнения. Кроме того, жидкая фаза заполняет поры между частицами твердой фазы. В дальнейшем происходит рекристаллизация и рост зерен [2,5]. Искользованные в работе смешанные калиево-натриевые полевые шпаты обладают хорошими флюсующими характеристиками, так как натриевый компонент снижает температуру плавления, а калиевый уменьшает деформации и расширяет интервал спекания. Доломит не является плавнем, однако, образующиеся в результате его разложения при температуре 858^{°C} оксиды кальция и магния вступают во взаимодействие с составляющими керамической массы, при этом получают легкоплавкие соединения, которые, играя роль плавней снижают температуру разлива глазури.

Введение добавок полевого шпата, привело к потере блеска и появлению белого налета на поверхности глазури, что видимо, связано с неполным плавлением шпатов ($T_{\text{пл}} = 1150-1350^{\circ}\text{C}$). Снижение блеска и матовость отдельных участков глазурованной поверхности может быть также следствием кристаллизации на поверхности глазури различных новообразований: кристобалита, полевого шпата, волластонита, гипса и других.

Полученные глазурованные изделия были испытаны на химическую стойкость в соответствии с ГОСТ 13449-82. После испытаний было обнаружено наличие в цеке белого кристаллического «налета», связанного с образованием солей сульфатов и хлоридов. Удовлетворительные результаты показали образцы, в составе черепков которых присутствовал диатомит, а в составе глазурной шихты присутствовали диатомит и кальцинированная сода. С увеличением содержания диатомита в составе черепков кислотостойкость образцов увеличилась.

По результатам работы можно предложить изготовление изделий, из Ключищенской глины с добавкой Инзенского диатомита и покрытых прозрачной нефриттованной глазурью, содержащей 65-50% кальцинированной соды и 50-35% диатомита. Для температурной обработки можно рекомендовать следующий режим: обжиг при температуре 1000^{°C} в течение 90 минут, скорость подъема температуры 15град/мин.

Литература

1. Абдрахимов В.З., Абдрахманова Е.С., Денисов Д.Ю. Керамические строительные материалы: учебник/ В.З.

- Абдрахманов, Е.С. Абдрахманова, Д.Ю. Денисов; Самарская академия государственного и муниципального управления. - Самара, 2010-364с.
2. У. Д. Кингери Введение в керамику. М: Издательство литературы по строительству, 1967. – 501 с
3. Л. Н. Нажарова, Т. С. Гнусина, А. М. Губайдуллина, Е. Н. Филиппович, Вестник Казанского технологического университета, 21,49-51(2013)

4. Е.Н.Филиппович, Л.Н.Нажарова, Г.Г.Мингазова, Вестник Казанского технологического университета, 17,173-176(2011)
5. О.В. Спирина, В.И. Ремизникова, Известия КГАСУ, 1(5), 45-49 (2006)

© **Л. Н. Нажарова** – к.т.н., доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, linajar@mail.ru; **Г. Г. Мингазова** - к.т.н., доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, mingazova_gg@mail.ru; **Т. С. Гнусина** – магистр той же кафедры, tatka.100@mail.ru; **А. С. Марьяна** - магистр той же кафедры; **А. В. Чулакова** - магистр той же кафедры; **К. Г. Егорова** - магистр той же кафедры.

© **L. N. Nazharova** – Ph.D. in engineering, Associate Professor, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, Kazan National Research Technological University (KNRTU), linajar@mail.ru; **G. G. Mingazova** – Ph.D. in engineering, Associate Professor, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, Kazan National Research Technological University (KNRTU), mingazova_gg@mail.ru; **T. S. Gnusina** – Master's Degree student, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, Kazan National Research Technological University (KNRTU), tatka.100@mail.ru; **A. S. Marina** - Master's Degree student, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, KNRTU; **A. V. Chulakova** - Master's Degree student, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, KNRTU; **K. G. Egorova** - Master's Degree student, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, KNRTU.