

О ПОВЫШЕНИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК НА СТАДИЯХ ПРЕССОВАНИЯ И СУШКИ

***А. И. Позняк (keramika@bstu.unitel.by), И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева,
Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь***

Ключевые слова: керамические плитки, алюмоборосиликатное стекловолокно, волластонитовый концентрат, усадка, плотность, водопоглощение, механическая прочность

Key words: ceramic tiles, aluminoborosilicate fiberglass, wollastonite concentrate, shrinkage, density, water absorption, mechanical strength

Рост объемов гражданского строительства и повышение требований к ремонтным работам обуславливают увеличение производства отделочных материалов, в том числе керамических плиток для внутренней облицовки стен. Среди основных направлений современного развития керамической промышленности необходимо выделить совершенствование и разработку составов масс для изготовления изделий с повышенными физико-химическими и декоративно-эстетическими свойствами. В последнее время наряду с качественными характеристиками важную роль играют экономические аспекты, а именно разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий изготовления изделий, что требует научно обоснованного подхода к решению данного вопроса.

В зарубежных странах при выпуске облицовочных плиток уменьшение их толщины до 3–4,5 мм обеспечивает значительную экономию сырья. Однако это связано с применением в составах масс дорогостоящих сырьевых материалов (беложгущиеся глины, полевые шпаты, цирконийсодержащие и другие компоненты), а также использованием перспективных технологий производства (экструзия пластичной массы при высоком давлении, двойное прессование, применение пресс-форм с компенсацией давления, пресс-форм для изостатического прессования и др.) [1].

Актуальная задача промышленности строительных материалов Республики Беларусь – обеспечение ресурсосбережения при изготовлении плиток за счет снижения их материалоемкости на основе сырьевых композиций с использованием природного минерального сырья и действующего на предприятиях технологического оборудования. В настоящее время керамические плитки изготавливаются в Беларуси толщиной от 7,5 до 6,5 мм в зависимости от формата методом полусухого прессования на поточно-конвейерных линиях. При производстве изделий уменьшенной толщины необходимо в первую очередь обеспечить их достаточную механическую прочность после прессования и сушки, что чрезвычайно важно на дальнейших этапах технологического процесса, включающих ангобирование полуфабриката, его глазурирование и обжиг.

Цель настоящего исследования – повышение механической прочности при изгибе керамических плиток на стадиях прессования и сушки, что позволит получать изделия сниженной материалоемкости при квалифицированном научном подходе к изготовлению качественной продукции. Объектом исследования была разработанная авторами работы [2] сырьевая композиция, включающая сырье Республики Беларусь (легкоплавкую глину месторождения «Лукомль-1», гранитоидную породу Микашевичского месторождения, кварцевый песок Гомельского ГОКа, доломит месторождения «Руба») и импортируемые из Украины огнеупорную глину марки ДНПК и базальт Ровенского месторождения. Состав такой массы дает возможность изготавливать плитки с повышенными показателями механической прочности при изгибе после обжига на основе установленных закономерностей формирования структуры и фазового состава.

Из отечественной и зарубежной практики известно [3–5], что основные способы повышения механической прочности отформованных изделий предусматривают оптимизацию технологических параметров их получения (давление прессования, влажность массы и зерновой состав пресс-порошка). Однако наиболее эффективным следует признать введение в состав сырьевых композиций материалов, способных армировать структуру прессовок. В связи с этим изучено влияние добавок стекловолокна и волластонитового концентрата в керамическую массу на прочностные характеристики плиток на стадиях прессования и сушки, а также на физико-химические свойства готовых изделий с целью уменьшения их толщины.

Стекловолоконно марки Е представляет собой волокна длиной до 650 мкм и диаметром 6–10 мкм, что при их равномерном распределении в керамической массе обеспечит создание прочного каркаса из разнонаправленных волокон и, соответственно, будет способствовать увеличению механической прочности отпрессованных образцов.

Использованное при проведении исследований стекловолоконно изготавливается в ОАО «Полоцк-Стекловолоконно» (Республика Беларусь) и имеет следующий химический состав (в %)*: SiO_2 54,2, B_2O_3 8,7, Al_2O_3 13,5, $\text{CaO} + \text{MgO}$ 22,55, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 0,35, Fe_2O_3 0,2, F_2 0,5. Плотность стекловолоконна 2570–2590 кг/м³, температура размягчения 830–860 °С, прочность при разрыве 3100–3800 МПа, модуль упругости 73500 МПа. Стекловолоконно вводили в состав разработанной базальтсодержащей сырьевой композиции в количестве от 0,5 до 4,5% (сверх 100%) с шагом 0,5%. При приготовлении керамического шликера его добавляли к глинистым составляющим массы при их роспуске, после чего полученную суспензию смешивали с остальными компонентами сырьевой композиции, приготовленной мокрым помолом. В процессе смешивания между тонкодисперсными глинистыми частицами и короткими волокнами действуют силы сцепления, что обеспечивает получение однородной по структуре массы. Частицы глины, обволакивающие стекловолоконно, в определенной мере предохраняют его от дальнейшего разрушения при смешивании с остальными компонентами сырьевой композиции. Это позволяет получить армированные полуфабрикаты плиток при прессовании.

Результаты определения механической прочности полученных образцов плиток после прессования и сушки в зависимости от содержания стекловолоконна в массе приведены на рис. 1. Установлено, что введение стекловолоконна способствует значительному повышению прочностных показателей отформованных и высушенных образцов плиток при содержании стекловолоконна до 1%: после прессования прочность возрастает на 31–33%, а после сушки – на 46–48,5% по сравнению с прочностью образцов производственного состава. При дальнейшем увеличении содержания стекловолоконна механическая прочность практически не повышается.

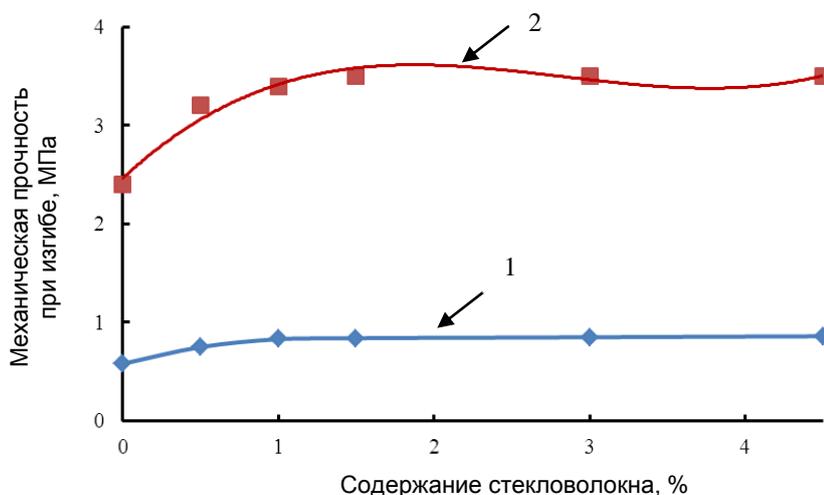


Рис. 1. Зависимость механической прочности образцов плиток после прессования (1) и сушки (2) от содержания стекловолоконна

Как показывают результаты определения физико-химических свойств обожженных образцов плиток, введение стекловолоконна способствует некоторому росту механической прочности после обжига, что объясняется образованием небольшого дополнительного количества стекловидной фазы в процессе термообработки вследствие расплавления добавки при температуре 830–860 °С. Приведенные выше данные подтверждаются результатами рентгенофазового анализа, а именно некоторым ростом интегрального гало на дифрактограммах образцов плиток, а также зависимостями плотности, усадки и водопоглощения от количества введенного стекловолоконна. Так, с увеличением его содержания наблюдается незначительное снижение водопоглощения (на 1,7–2,5%), повышение общей усадки (на 1,2–1,3%) и плотности образцов (на 2–2,2%). Следует отметить, что введение в массу до 2% стекловолоконна не при-

* Здесь и далее указана массовая доля (в %).

водит к изменению ТКЛР, значения которого находятся в интервале $(6,73-7,25) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, обеспечивая требуемую термостойкость глазурованных керамических плиток.

По данным электронно-микроскопических исследований (рис. 2), после совместного мокрого помола всех компонентов массы в шаровой мельнице волокна имеют длину 10–80 мкм и достаточно равномерно распределены по всему объему в различных направлениях, что упрочняет структуру путем ее армирования. Показательно, что уже при содержании стекловолокна 0,5% отмечается значительное повышение прочности при изгибе.

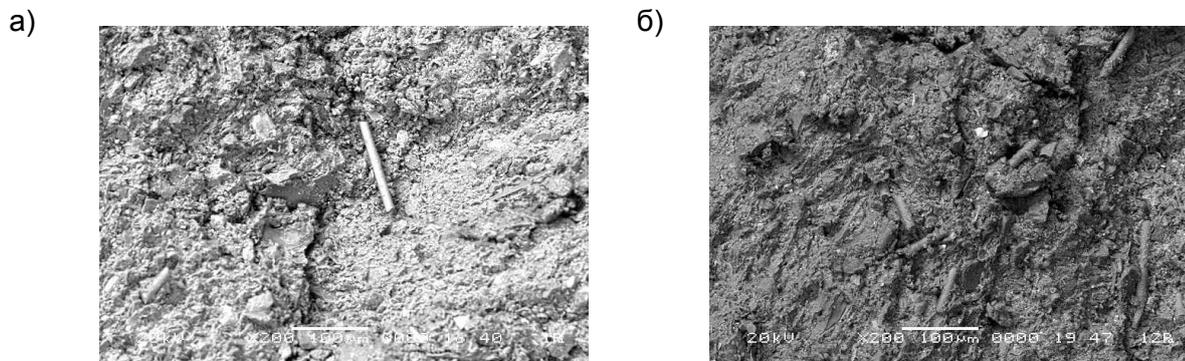


Рис. 2 . Электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов отформованных образцов плиток при содержании стекловолокна (сверх 100%): а – 0,5%; б – 1%

Таким образом, оптимальное содержание стекловолокна, обеспечивающее требуемую механическую прочность керамических плиток на стадиях прессования и сушки при сохранении комплекса необходимых физико-химических свойств готовой продукции, составляет 0,5–1%. Проведенные исследования обеспечили возможность изготовления образцов керамических плиток с поэтапным снижением их толщины до 5,5–5 мм и последующим однократным обжигом на поточно-конвейерной линии ОАО «Березастройматериалы» (Республика Беларусь, Брестская обл.).

Волластонит – природный метасиликат кальция с характерной игольчатой структурой кристаллов, при раскалывании которых образуются зерна игольчатой формы, что и определяет целесообразность его использования в качестве микроармирующего компонента [6]. Он состоит из бесконечных цепей, повторяющаяся единица которых содержит два тетраэдра, связанных вершина к вершине и чередующихся с одним тетраэдром, ребро которого параллельно направлению цепи [7]. Химический состав волластонита (в %): SiO_2 51,8, Al_2O_3 0,74, Fe_2O_3 0,35, CaO 44,6, MgO 0,61, K_2O 0,13, MnO 0,61, п.п.п. 1,16. Волластонит вводили в состав керамической массы в количестве 1–5% (сверх 100%) с шагом 1%. Из разработанных масс были изготовлены образцы керамических плиток, результаты определения механической прочности при изгибе которых после прессования и сушки представлены на рис. 3.

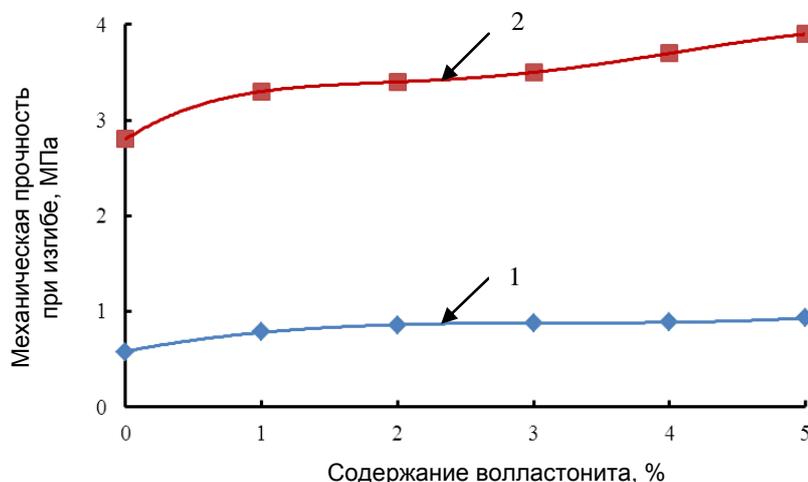


Рис. 3. Зависимость механической прочности образцов плиток после прессования (1) и сушки (2) от содержания волластонита

Выявлено, что по мере введения волластонита механическая прочность при изгибе после прессования и сушки линейно возрастает (после прессования на 32–35%, после сушки – на 45–48% по сравнению с прочностью образцов производственного состава). По всей вероятности, это достигается за счет армирующего действия добавки. После совместного мокрого помола компонентов масс сохранились кристаллы волластонита преимущественно игольчатого габитуса, что подтверждено данными электронно-микроскопического исследования (рис. 4).



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов отформованных образцов плиток при содержании волластонита 3% (сверх 100%)

Результаты определения показателей физико-химических свойств обожженных керамических плиток свидетельствуют о благоприятном влиянии волластонита на их характеристики. В частности, механическая прочность образцов изделий возрастает на 10–12%. Это обусловлено тем, что при температуре обжига 1100–1110 °С волластонит растворяется в расплаве лишь частично, и его реликтовые кристаллы способствуют упрочнению структуры керамики. При охлаждении изделий кристаллические фазы прочно цементируются стекловидной фазой. В результате получается армированный материал, упрочняются контакты кристаллической структуры, что приводит к повышению прочности изделий [8].

Рентгенофазовым анализом установлено, что при введении в состав массы волластонита в структуре обожженных плиток диагностируется кристаллическая фаза волластонита наряду с кварцем, анортитом и гематитом. Кроме того, отмечен рост интенсивности дифракционных максимумов анортита, что связано с обогащением высококремнеземистого расплава оксидами кальция при введении волластонита. Это также способствует повышению механической прочности готовых изделий за счет интенсивной кристаллизации призматических и пластинчатых кристаллов, которые способны пронизывать стеклофазу в разных направлениях.

Необходимо отметить, что с увеличением количества вводимого волластонита наблюдается значительное снижение общей усадки плиток – с 0,98 до 0,37%. Это объясняется образованием при обжиге изделий новых кристаллических фаз, в частности анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, плотность которого составляет 2760 кг/м³, что меньше плотности волластонита (2900 кг/м³). В связи с этим при образовании анортита из расплава истинная плотность кристаллических фаз уменьшается, объем их возрастает, что тормозит усадку изделий [6].

Повышенные значения механической прочности при изгибе отпрессованных образцов плиток, изготовленных с использованием волластонита, позволили уменьшить толщину изделий до 6 мм с сохранением требуемого уровня физико-химических свойств готовых глазурованных плиток.

На основании результатов проведенных исследований выбран оптимальный состав керамической массы с содержанием волластонита 3%. Наряду с повышенной механической прочностью после прессования такой состав обеспечивает высокие физико-химические свойства готовых изделий, что дает возможность уменьшить их толщину до 6 мм. Несмотря на продолжающийся рост механической прочности и улучшение остальных показателей физико-химических свойств, с экономической точки зрения целесообразно использовать волластонит в количестве не более 3%.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить эффективность повышения механической прочности керамических плиток на стадиях прессования и сушки за счет введения в состав сырьевых композиций добавок стекловолокна и волластонитового концентрата. По данным электронной микроскопии, микроволокна и игольчатые кристаллы волластонита, размер которых составляет от 50 до 200 мкм, сохраняются после помола сырьевой композиции, прессования и сушки полуфабриката, что обеспечивает упрочнение структуры

керамической плитки и дает возможность уменьшить толщину изделий при сохранении требуемого комплекса физико-химических свойств готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прикладная технология производства керамики: в 2 т.; пер. с итал. – Imola: Sacmi, 2002. – Т. 1. – С. 232–303.
2. Применение вендских базальтов Беларуси для керамических плиток внутренней облицовки стен / С. Е. Баранцева, И. А. Левицкий, О. Ф. Кузьменкова [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 6. – С. 49–51.
3. Попильский Р. Я., Кондрашев Ф. Б. Прессование керамических порошков. – М.: Metallurgy, 1968. – С. 97–135.
4. Шмитько Е. И., Черкасов С. В. Управление плотностью прессованных материалов путем рационального использования потенциала поверхностных и капиллярных сил // Строительные материалы. – 1993. – № 8. – С. 26–29.
5. Dondi M., Fabbri B., Guarini G. Grain-size distribution of Italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram // Clays and Clay Minerals. – 1998. – Vol. 33. – P. 435–442.
6. Волластонитовое сырье и области его применения / Г. М. Азаров, Е. В. Майорова, М. А. Оборина [и др.] // Стекло и керамика. – 1995. – № 9. – С. 13–16.
7. Дир А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: в 5 т. – М.: Мир, 1965. – Т. 2. – С. 183–189.
8. Волластонит – новый вид природного сырья: обзор / Н. И. Демиденко, Л. И. Подзорова, В. С. Розанова [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – № 9. – С. 15–17.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

***Н. Е. Щеголева, Д. В. Гращенков, М. Л. Ваганова (lab13@viam.ru),
С. Ст. Солнцев, Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов, г. Москва***

Ключевые слова: композиционный материал, стеклокерамическая матрица, анортит, золь-гель метод
Key words: composite material, glass-ceramic matrix, anorthite, sol-gel method

Современная техника для авиации и космоса остро нуждается в конструкционных материалах, пригодных для эксплуатации в экстремально жестких условиях – под воздействием высоких температур и значительных механических нагрузок [1, 2]. Одно из направлений увеличения температуры эксплуатации, повышения термической стойкости и улучшения механических свойств композиционных материалов предусматривает разработку новых высокотемпературных составов матриц [3–5].

Использование стеклокристаллических материалов в качестве матриц композитов открывает возможность варьирования в широких пределах химического и фазового состава материала и, соответственно, его физико-химических и термомеханических свойств, включая плотность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), прочность, модуль упругости, температуру деформации [6–8].

Уровень рабочих температур в окислительной среде лучших зарубежных стеклокерамических композиционных материалов (например, литийалюмосиликатного состава LAS, США) не превышает 1000–1100 °С. Увеличение рабочей температуры стеклокерамики до 1400 °С – актуальная задача, связанная с созданием перспективных материалов для авиационной техники [9].

Получение стеклокерамических материалов традиционным методом варки стекла сопряжено с такими трудностями, как высокая температура процесса и невозможность синтеза материала заданного фазового состава. Перспективный подход к получению высокотемпературных материалов – применение золь-гель технологии, которая реализует особенности коллоидного состояния твердых материалов. Золь-гель растворы по своей однородности близки к истинным растворам [10–12]. Преимущества золь-гель технологии заключаются в следующем: