УДК 666.295.1

Б.М. Боркоев – профессор КТУ “Манас”
B.M. Borkoev – professor KTU “Manas”

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАРФОРА ИЗ МЕСТНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Изучены процессы образования расплава, физико-химические и технологические свойства глазурей из местных сырьевых компонентов. Разработаны рекомендации по выбору сырья, составу масс и модификации технологии производства сырой глазури.

Ключевые слова: глазури, фарфоровые изделие, пониженное температура, местные компоненты.

DEVELOPMENT OF STRUCTURES FOR PORCELAIN GLAZES MADE OF LOCAL INGREDIENTS

The formation processes of the melt, the physic-chemical and technological properties of glazes made of local raw materials were investigated. The recommendations of the selection of raw materials, mass composition, and modification of production technology of crude glaze were worked out.

Keywords: glaze, porcelain, low temperature, local ingredients.

Производство фарфорофаянсовых изделий в Кыргызстане ориентировано на применение импортируемого высококачественного, дорогостоящего алюмосиликатного сырья.

В связи с этим весьма важным является всесторонние исследования и разработка эффективных составов фарфоровых масси глазурей из местных компонентов, имеющих пониженную температуру обжига. Это позволит не только получить изделия с высокими технико-эксплуатационными и эстетико-потребительскими свойствами при более низких температурах обжига, но и решить проблему энергосбережения.

Глазурное покрытие само по себе не может существовать, поэтому его качество, свойства и другие показатели нельзя рассматривать в отрыве от покрываемого фарфора: глазурь и ее свойства всегда должны быть согласованы и фарфором и его свойствами. Глазурь, правильно подобранная к фарфору, должно удовлетворять следующим требованиям: хорошо растекаться на поверхности фарфора, после обжига иметь ровную, зеркальную блестящую стекловидную поверхность; прочно соединяться с фарфором, без трещин (цека) или отслаивания (отскакивания) и прочих пороков.

Основные свойства, характеризующие качество глазури - температура начала плавления, температура разлива, вязкость, поверхностное натяжение, коэффициент линейного термического расширения (ТКЛР), термостойкость, должны согласовываться со свойствами фарфорового черепка. Эти свойства зависят от состава глазури и черепка, тонины помола исходных материалов [1-2]. Вязкость глазури при максимальной температуре обжига должна быть в определенных пределах. Чрезмерно жидкое, текучее состояние глазури может привести впитыванию ее черепком. Кроме того маловязкая глазурь может стекать на поверхность изделия, образуя натеки. В то же время очень густая глазурь не дает хорошего разлива и блестящей поверхности. Вязкая глазурь плохо растекается на черепке изделия.

Для получения фарфоровых масс из местных сырьевых компонентов исследованы их физико-химические и технологические свойства. Местные тугоплавкие глины, по данным рентгенофазового анализав основном, каолинитовые, с высоким содержанием свободного кварца. Месторождения глин в порядке возрастания концентрации каолинита можно

расположить в ряд: Согуты – Кара-Киче – Кок-Мойнок – Чоко-Булак. Разработаны составы масс и технологии производства фарфоровых изделий на основе местного сырья [3-6].

Проведенные нами исследования и опыт работы существующих керамических производств показывают, что на основе местного сырья возможно получение глазурей пониженной температурой плавления и с повышенными механическими и удовлетворительными электроизоляционными свойствами. Улучшение качества глазурей и снижение затрат при их производстве является в настоящее время одной из актуальнейших задач, стоящих перед промышленностью.

В связи с этим, целью настоящей работы являются изучение процессы образования расплава, физико-химических и технологических свойств глазурей из местных сырьевых компонентов, а также разработка составов масс и модификации технологии производства сырой глазури.

Данная задача может быть решена с использованием местного сырья (волластонит Кара-Корумского месторождения, Джаны-Джольский фарфоровый камень, полевой шпат Ак-Уленского месторождения, доломит Ак-Ташского месторождения) для приготовления сырой глазури.

В качестве корректирующих добавок использовался оксид цинка, доломит, мел молотый, углекислый барий, оксид свинца, свинцовый шлак и другие материалы.

Основным плавнем в сырой глазури является полевой шпат Ак-Уленского месторождения с химическим составом, масс.%: SiO_2 - 61,56; AI_2O_3 - 16,25; TiO_2 - 1,25; Fe_2O_3 - 6,41; CaO - 2,96; MgO - 2,01; (Na_2O + K_2O) - 8,28; ППП - 2,23 [7].

К нетрадиционным минеральным ресурсам глазури относятся волластонит и фарфоровый камень [8-9].

На территории Кыргызской Республики выявлен ряд месторождений волластонита. Наиболее перспективным считается месторождение Кара-Корум [9], расположенное в Чаткалском районе Жалал-Абадской области. Начата его промышленная разработка. Содержание волластонита в породе колеблется в пределах 35-92%; другие компоненты - кальцит и кварц, в незначительных количествах присутствуют гранаты, пироксены и полевые шпаты. Так как промышленное обогащение породы пока не производится, то для проведения экспериментов было вручную отобрано около 300 кг с наибольшим содержанием волластонита породы. Кристаллы волластонита, в основном крупные, до 5-10см, радиально лучистый и таблитчатый форм. Минералогический анализ этой пробы после ее дробления и тщательного перемешивания показал, что среднее содержание волластонита - 72%, кальцита - 12% и кварца - 15%. Рентгенографически выявляются линии β - волластонита и кварца.

При использовании волластонита в керамике важное значение имеет температура и кинетика полиморфного превращения волластонит-псевдоволластонит, которое сопровождается изменением удельного объема и ТКЛР. Согласно опубликованным данным [9-11] этот переход происходит при температуре 1125°С.

Волластонит обладает крупнокристаллической игольчато-волокнистой структурой, и широко используются за рубежом для получения малоусадочных керамических изделий и глазурей, отличающихся высокой прочностью и термостойкостью. Введение волластонита в глазури способствуют хорошему их разливу, придает им блеск и прочность.

Химический состав волластонита Кара-Корумского месторождения, масс. %: SiO_2 - 49,48; AI_2O_3 - 1,67; TiO_2 - 0,06; Fe_2O_3 - O,62; CaO - 36,56; MgO - 0,88; K_2O - 0,20; Na_2O - 0,26; ППП - 8,07; свободного кварца до 15% [9-10].

Один из перспективных нетрадиционных видов минерального сырья для производства керамики представлен фарфоровыми камнями. Понятие фарфоровый камень сложилось исторически, так названы, прежде всего, породы, по составу и свойствам пригодные для изготовления фарфора. Выделяют четыре главных минеральных типа кварцсодержащих фарфоровых камней [12]: каолин-кварцевый, мусковит-кварцевый, пирофиллит-кварцевый и полевошпат-кварцевый (или кварц-полевошпатовый).

В Жалал-Абадской области Кыргызской Республики вблизи поселка Джаны-Джол имеется уникальное месторождение фарфорового камня Учкурт.

Фарфоровый камень представляет собой каолинизированную рассланцованную породу кварц-серицитового состава [13] (серицит – дисперсная слюда). Согласно справочнику [13] химический состав породы (в масс.%): SiO_2 – 81; Al_2O_3 – 11,78; K_2O+Na_2O – 3,84 , калиевый модуль (отношение концентраций K_2O/ Na_2O) – 18 , среднее содержание окрашивающих керамику оксидов Fe_2O_3 + TiO_2 – 2,42%. (что выше допустимых норм). Доказана возможность применения обогащенного фарфорового камня (с концентрацией оксидов железа и титана не более 0,24%) в производстве бытового и электротехнического фарфора [13]. Большой интерес в плане использования это породы проявляют в последние годы и ведущие российские ученые [14].

Для эффективного использования сырья в керамике недостаточно знать только его химический состав. Необходима информация о его минеральном составе, характере фазовых превращений при нагревании и в процессе взаимодействия с другими компонентами керамики. Достаточно подробно эти аспекты применительно к фарфоровому камню месторождения Учкурт изучены Г.Н.Масленниковой [14].

Далее автор [6] отмечает, что содержание оксидов железа и титана составляет от 0,09 до 1,90 %, содержание оксидов щелочных металлов невелико (в среднем около 3,6 %) при стабильном преобладании оксида калия по сравнению с оксидом натрия (K_2O/Na_2O = 3,3/0,4). Не акцентируя внимание на удивительной точности проведенного в работе минералогического анализа, отметим следующее:

1- содержание серицита в различных пробах породы варьируется в довольно широких пределах – от 21 до 34%. Именно в сериците содержится важнейший в фарфоровой керамике оксид калия, вариации его концентрации отражаются на температуре обжига и других характеристиках фарфоровой массы.

2. Максимальное содержание оксидов железа и титана в изученных пробах составило 1,9%, тогда как в справочнике [13] среднее содержание этих оксидов – 2,42%. Следовательно, на отдельных участках месторождения Учкурт порода фарфорового камня может содержать 3% и более таких оксидов, и использование ее в фарфоровых массах невозможно без глубокого обогащения.

Анализируя фазовые превращения при нагреве и характер спекания фарфорового камня автор [14] отмечает, что результаты комплексного термографического исследования фарфорового камня позволили зафиксировать два четких эндотермических эффекта: первый — небольшой интенсивности при температуре 575°С, сопровождающийся расширением образца и соответствующий полиморфному превращению (β-кварца в α-кварц; второй — при температуре 1150°С, связанный с процессом разложения мусковита (серицита). Характер изменения потерь массы и размера образца при нагревании отражает процесс обезвоживания слюды и каолинита, входящего в состав фарфорового камня в специфическом тонкодисперсном состоянии. При обжиге образцов фарфорового камня до 1200°С в их структуре начинает кристаллизоваться муллит, количество которую с повышением температуры вплоть до 1410°С не увеличивается и составляет 9 %.

Можно констатировать, отмечает автор, что процесс спекания фарфорового камня начинается при температуре 1150°С — с момента, фиксируемого началом усадки, и заканчивается при температуре 1320°С, что соответствует нулевому водопоглощению, максимальной кажущейся плотности и относительно небольшой линейной усадке. Все рассмотренные процессы, происходящие при термической обработке кварц-серицитового фарфорового камня, нашли отражение при спекании алюмосиликатной керамики, изготовленной на его основе [14].

В дополнение к данным, приведенным в [14], отметим, что проведенные нами эксперименты указывают на зависимость температуры начала спекания от степени загрязненности породы фарфорового камня примесями.

Данные минералогического и химического составов фарфорового камня показывают, что фарфоровый камень способен полностью или частично заменить в фарфоровых массах и глазури сразу три компонента: кварц, каолин и полевой шпат.

Для предотвращения осаждения глазурной суспензии применяют глинистые материалы. Из имеющихся глин в Кыргызской Республике наиболее приемлема глина месторождения Кара-Киче. Химический состав глины Кара-Киче, масс.%: SiO_2 - 62,03; Al_2O_3 - 26,08; TiO_2 - 0,61; Fe_2O_3 - 0,78; CaO - 0,29; MgO - 1,03; K_2O - 1,77; Na_2O - 0,43; ППП - 7,71%, свободного кварца - 27% [7].

Подбор компонентов сырой глазури основывался на использовании литературных данных, формулы Зегера и расчета коэффициентов термического расширения [1-2, 15]. Сложность синтеза глазури для фарфора и электрокерамики из местных компонентов обусловлена низкой температурой обжига - 1100-1150°С. Обычно для керамик с такой температурой обжига используют фриттованную глазурь, варка которой производится в специальных печах.

Технологическая схема приготовления сырой глазури включает: первичное грубое дробление, тонкий совместный мокрый помол в шаровой мельнице до остатка на сите №0063(10000 отв/см^2) 0,1-0,2%, с влажностью 40-42%.

Для получения опытной партии глазури сырьевые материалы отбирались вручную. Каменистые твердые материалы последовательно дробились в щековой дробилке и просеивали через сито №0063. Затем все компоненты соответственно по рецепту взвешивали на лабораторных весах и размалывали в лабораторной фарфоровой мельнице с добавкой воды до соответствующей влажности. Помол велся до получения остатка на сите №0063 - 0,1-0,2%. Глазурь сливалась с мельницы и подвергалась ситовому (сито №0315) и магнитному обогащению. Плотность глазурной суспензии составляет 1,35-1,45 г/см^3. Нанесение глазури на поверхность опытных образцов проводилось методом окунания и полива. В качестве образцов использовалась фарфоровая масса, разработанная нами и выпускаемая ОсОО «Электрофарфор».

Образцы обжигались в лабораторной печи с силитовыми нагревателями при температуре 1140°С с выдержкой 1 час и параллельно в производственной печи при 1140-1150°С с выдержкой 1,5-2 часа.

В процессе формирования глазурного покрытия при обжиге имеет место взаимодействие фарфоровой подложки и глазурного расплава, включающее взаимное растворение, диффузию, образование химических соединений. В результате этих процессов на границе раздела образуется контактная зона переходного химического состава.

Качество полученных после обжига глазурованных образцов, в том числе процессы образования расплава оценивали с помощью бинокулярного микроскопа. Образцы имели гладкую поверхность и блеск. Бинокулярный осмотр показал отсутствие наколов, цека и прочих пороков.

ТКЛР глазури и черепка проверяли методом изгиба тонких глазурованных пластин. По ТКЛР глазурь подходит для данных масс, т.е. расхождение между ТКЛР фарфоровых масс и глазурью составляет 6,6 – 10,5 %.

Термостойкость глазурованных образцов определяли последовательным нагревом образцов со 100°С с регулярным повышением температуры на 10°С и охлаждением в воде. Образцы при испытании на термостойкость выдерживали 8-10 теплосмен.

Водопоглощение проверяли методом кипячения и выдержки в воде в течение суток. Водопоглощение глазурованных образцов после трехчасового кипячения составляет меньше 1%.

Химическая устойчивость проверялась воздействием реагентов (20%-ной HCI и 5%-ным КОН) на образцы. Глазурованные поверхности, подвергшиеся воздействию реагентов, не отличались от поверхностей образцов, не подвергшихся такому воздействию.

Проведенные исследования и проверка качества глазурованных образцов показывают о пригодности вышеуказанных глазурей для производства низкотемпературной керамики, в том числе фарфора.

Однако, несмотря на хорошие показатели качества, глазурь состава с добавкой углекислого бария, свинцовых соединений надо исключить из дальнейших исследований и применению на производстве из-за отсутствия их в Кыргызской Республике и вредности его в процессе переработки.

В настоящее время применение составов глазурей, содержащих оксид свинца, становится экономически не эффективным, поскольку значительные затраты связаны с необходимостью безопасной транспортировки и обработки свинецсодержащих соединений, а также удаления свинецсодержащих отходов. Поэтому сейчас для изготовления легкоплавких глазурей строительных, санитарных и хозяйственных керамических изделий широко применяют безвредные бессвинцовые составы.

Таким образом, из опробованных в данной работе глазурей, наиболее приемлемы по качеству, способу переработки и экономичности глазури составов 1 и 2.

Шихтовой состав глазури №1, масс.%: волластонит Кара-Корумского месторождения 32-34, Джаны-Джольский фарфоровый камень 42-50, Белила цинковые 16-20;

Глазурь состава №2, масс.%: волластонит Кара-Корумского месторождения 27-30, Джаны-Джольский фарфоровый камень 6- 8, полевой шпат Ак-Уленского месторождения 49-52, доломит Ак-Ташского месторождения 3-5, Белила цинковые 6-8.

Проведено опытно-промышленное опробование разработанных глазурей. Глазурь состава №1 внедрено для глазурования низковольтного фарфорового изолятора в ОсОО «Электрофарфор».

Литература:

1. Августинник А.И. Керамика. - Л.: Стройиздат, 1975.- 592с.
2. Химическая технология керамики и огнеупоров. / Под ред.П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова.- М.:Стройиздат, 1972.- 551 с.
3. Жердев А.М., Боркоев Б.М., Макаева К.М., Формирование структуры фарфоровых керамик из местных компонентов // Вестник КНУ, серия 3, Выпуск 4. Бишкек, 2009. – С. 55-60.
4. Боркоев Б.М. Рентгенофазовый анализ кинетики формирования кристаллических фаз керамик при обжиге// журнал КУУ «Наука. Образование. Техника», вып. 1. - Ош, 2009. – С. 87-89.
5. Боркоев Б.М., Жердев А.М., Макаева К.Т., Эртель В. Н., Оптимизация технологии получения керамических изделий на основе местных компонентов // журнал «Инженер» Бишкек, 2010. С. 109-112
6. Боркоев Б.М., Салиева К.Т., Жердев А.М. Керамика на основе фарфорового камня // «Вестник ЫГУ». № 26 (3) Каракол, 2010.
7. Жекишева С.Ж. Сырьевая база и перспективы развития керамической промышленности Кыргызстана. - Фрунзе: КыргызИИНТИ,1989. - 60 с.
8. Жекишева С.Ж. Фарфоровые камни Кыргызской Республики - новое нетрадиционное керамическое сырье. - Бишкек: Илим, 1994. – 84 с.
9. Жекишева С.Ж. и др. Волластонитовые породы Кыргызской Республики и перспективы их использования.- Бишкек: Илим, 1994. -80 с.
10. Масленникова Г.Н., Жекишева С.Ж., Конешова Т.И. Керамические материалы на основе волластонита // Стекло и керамика, 1997, N4, с.25-27.
11. Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика, 1995, N9, с.13-16
12. Фарфоровые камни СССР. — М.: Недра, 1988. 141 с.
13. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики //Справочник.- Бишкек, 1995. – 394 с.

14. Масленникова Г.Н. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных керамических материалов // Стекло и керамика. – 2003. № 11. С. 16-18.
15. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М.: Стройиздат, 1967.- 498 с.