

**ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОЙ
ПЛИТКИ
ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ ШИХТЫ**

Жумуш, жергиликтүү топурактан илешкектики жана куйгузууну азайтуучу материалдардын негизинде карапа тактасын алуу технолргиясына арналган жана оптималдуу куоамдары иштелип чыккан. Сиениттин жана волластониттин химия - минерологиялык курамы чийки затка кошулма катары колдонулганда, карапа болүкчөлөрдүн структуралык түзүлүшүнө, интенсификация процессине жардам берет. Волластонитти жана сиенитти колдонууда ички жасалгалоочу атайын шарттуу касиеттерге ээ болгон карапа тактасын, төмөнкү температурада ылдам алууга жардам берет.

Работа посвящена разработке оптимальных составов и технологии получения керамических плиток на основе местного сырья, отощающих и флюсующих материалов. Химико-минералогический состав сиенита и волластонита, используемых в качестве добавок в сырьевую шихту, способствует интенсификации процесса структурообразования керамического черепка. Использование волластонита и сиенита позволяет получить керамические плитки для внутренней облицовки с набором требуемых свойств при скоростном низкотемпературном обжиге.

Work is devoted to development of optimum structures and technology of reception of ceramic tiles on the basis of local raw materials. The chemical-mineralogical structure sienit and vollastonit, used as additives in raw mix, promotes an intensification of process of structurization ceramic tiles. Use

vollastonit and sienit allows to receive ceramic tiles for internal facing with a set of demanded properties at high-speed low- temperature roasting.

Традиционная технология предполагает производство облицовочных плиток из многокомпонентных смесей, включающих тугоплавкие маложелезистые каолиновые, каолинит-гидрослюдистые глины, кварцевый песок, полевого шпат, нифелин-сиенит, перлит, мел, тальк и др.

Известные работы по получению облицовочных плиток, исследованию процессов формирования структуры, фазовых превращений при различных температурах обжига в основном посвящены изучению традиционных сырьевых материалов стран СНГ.

Поэтому задача организации производства керамических плиток, позволяющей не только исключить привозное сырье, но и минимально сократить количество сырьевых компонентов, является весьма актуальной

Проведенные предварительные исследования химического, минералогического, гранулометрического состава беложгущейся глины месторождения Кара-Кече, Согутинского каолина и песчаника, Чаткальского волластонита и Ак-Уленского сиенита и результаты испытаний керамического черепка на их основе определяют возможность получения изделий тонкой керамики из малокомпонентных масс.

Сокращение количества компонентов, входящих в состав керамических масс, без потери качественных характеристик керамического черепка позволит значительно сократить материальные и трудовые ресурсы в процессе производства и соответственно сократить стоимость выпускаемых изделий.

Для этого на основе проведенных предварительных исследований был установлен возможный диапазон изменения сырьевых материалов в керамических массах и поставлена задача получения керамических изделий из трехкомпонентной сырьевой смеси.

Глина Кара-Кече по содержанию свободного кварца относится к глинам с высоким содержанием кварца, и в исследуемой сырьевой смеси исключили введение песчаника.

Используемая глина характеризуется низким содержанием водорастворимых солей, по числу пластичности она относится к умеренно-пластичным, минеральный состав глины представлен каолинитом, гидрослюдой и кварцем.

Существенная роль в формировании плотносспекшейся структуры керамического материала принадлежит стеклофазе. В керамических массах она появляется за счет флюсующих материалов - плавней, дающих в смеси с глинистым веществом при прокаливании более легкоплавкие соединения, чем первоначальное глинистое вещество.

Таким компонентом в исследуемой трехкомпонентной керамической массе является сиенит Ак-Уленского месторождения, который, по данным предварительных исследований, позволяет значительно снизить температуру обжига. По результатам физико-химического анализа он содержит 68-78 % калиевого шпата и 8-32 % нефелина. Регулирование соотношения щелочных и щелочно-земельных компонентов в керамических массах позволит обеспечить необходимую степень спекания черепка.

Результатами предварительных исследований установлено, что наличие волластонита в керамических массах значительно снижает усадочные явления и повышает физико-механические характеристики керамического черепка /1/. Это объясняется тем, что волластонит в керамической массе после обжига образует каркас из разнонаправленных кристаллов и играет роль микроармирующего компонента /4/.

Оценка состава 3-компонентных керамических масс проводилась с помощью экспериментально-статистического моделирования. При реализации 3-факторного эксперимента по плану B_3 (табл.1) варьировались: X_1 - волластонит 0-30 %; X_2 - сиенит 0-30 %; X_3 - температура обжига 950-1050 °С, остальное - глина. Причем уровни варьирования были выбраны таким образом,

чтобы можно было сравнить свойства керамического материала на чистой глине и с добавками сиенита и волластонита. Контролируемыми выходными параметрами были взяты следующие свойства: прочность на сжатие и изгиб, водопоглощение, средняя плотность, общая усадка и влажностное расширение.

Таблица 1

План и результаты трехфакторного эксперимента типа B_3

№	План эксперимента			Y_1 $R_{сж},$ МПа	Y_2 $R_{изг},$ МПа	Y_3 водо- поглоще- ние $W, \%$	Y_4 средняя плот- ность $\rho_{ср},$ г/см ³	Y_5 усадка $L_{общ},$ %	Y_6 влажно- стное расши- рение B_p
	x_1	x_2	x_3						
1	+	+	+	52,72	13,42	9,698	2,12	1,76	0,2
2	+	+	-	25,88	4,24	11,791	2,04	0,32	0,47
3	+	-	+	65,51	24,63	7,171	2,064	1,84	0,2
4	-	+	+	67,28	22,22	8,393	2,244	4,76	0,7
5	-	-	-	47,28	14,32	16,873	1,637	2,82	0,8
6	-	-	+	74,4	23,97	10,579	2,003	5,1	0,3
7	-	+	-	18,35	4,41	16,621	1,88	0,4	0,8
8	+	-	-	54,08	21,26	15,836	1,878	2,22	0,3
9	+	0	0	62,58	21,6	12,785	1,896	2,55	0,46
10	-	0	0	43,22	21,7	13,165	1,851	4,82	1,14
11	0	+	0	63,9	20,34	11,34	2,37	0,65	0,46
12	0	-	0	46,75	23,27	11,66	1,97	5	1,6
13	0	0	+	80,90	33,03	8,88	2,18	5,56	0,55
14	0	0	-	42,9	15,38	14,606	1,9	3,34	0,3
15	0	0	0	66,9	28,1	10,7	1,91	5,2	0,56

По результатам эксперимента с указанием средней ошибки S_3 и уровня значимости α были рассчитаны (по программе МНК) математические модели свойств со всеми значимыми оценками коэффициентов (1 - 2) и построены изоповерхности этих свойств (рис 1-6).

$$\begin{aligned}
 Y_1 (R_{сж}) = & 67,88 + 1,02 x_1 - 1,6x_1^2 - 0,61x_1x_2 - 4,72x_1x_3 \\
 & - 5,98 x_2 + 0,65 x_2^2 + 4,65 x_2x_3 \\
 (1) & \\
 & + 15,23 x_3 - 19,55x_3^2
 \end{aligned}$$

$$Y_2 (R_{изг}) = 27,53 - 0,747 x_1 - 2,73 x_1^2 - 2,07 x_1 x_2 - 1,864 x_1 x_3 - 4,282 x_2 - 5,57 x_2^2 + 1,74 x_2 x_3 + 5,766 x_3 - 3,17 x_3^2 \quad (2)$$

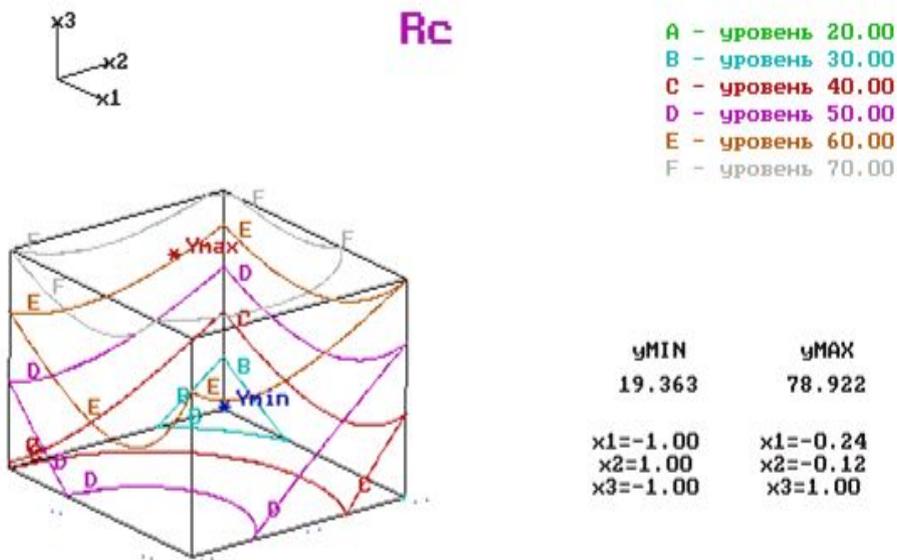
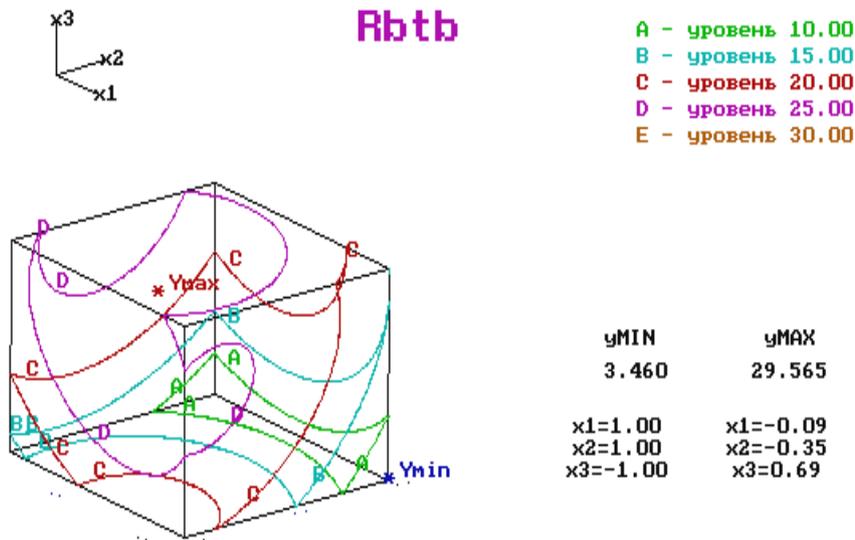


Рис.1. Изоповерхности прочности: а) при изгибе $R_{изг} = f(x_1, x_2, x_3)$;

б) на сжатие $R_{сж} = f(x_1, x_2, x_3)$ керамического материала

Предварительный анализ моделей прочности (1, 2) показал, что наибольшее влияние на прочность из трех варьируемых факторов показал фактор x_3 , т.е. температура обжига. Линейный эффект фактора x_3 в формуле

(1) модели прочности на сжатие составил $b_3 = 15,23$, а в модели (2) $b_3 = 5,37$. Причем фактор x_3 должен быть на верхнем уровне, т.е. температура обжига должна быть максимальной для обеспечения повышенной прочности керамического черепка. Значение квадратичных эффектов $b_{11} = -7,24$; $b_{22} = -4,78$ в модели (1) и $b_{11} = -0,147$; $b_{22} = -3,719$ в формуле модели (2) указывает на наличие оптимума для первого и второго факторов.

На рис. 1 наглядно видно, что прочность керамического материала возрастает по мере увеличения температуры обжига, а содержание волластонита и сиенита необходимо регулировать. Повышение содержания волластонита до верхнего уровня $x_1 = +1$ (30%) приводит к снижению прочности, что, видимо, связано с увеличением количества жидкой фазы.

Анализ коэффициентов модели и их графических образов (рис.1) показал, что требуемая прочность $R_{изг} \geq 22$ МПа достигается уже при температуре обжига 1000 °С, а снижение наблюдается с повышением содержания сиенита. При температуре обжига 1050 °С максимальная прочность составляет 30 МПа, но при оптимальном содержании сиенита и волластонита до 20%.

Известно [5], что волластонит, введенный в керамическую массу, способствует образованию стекловидной фазы с повышенной реакционной способностью, что снижает температуру обжига и способствует повышению термической стойкости и механической прочности. Такая же закономерность наблюдается и в наших исследованиях.

В качестве основных признаков спекания в керамике рассматривают повышение плотности и механической прочности материала в процессе его термической обработки.

Чаще всего для количественной оценки процесса спекания принимают изменение плотности обжигаемого материала.

В керамической технологии широко используют термин «спекшееся состояние» материала. Спекшимися (или «спеченными») считают материалы, достигшие в процессе обжига весьма низкой открытой пористости, т.е.

незначительного водопоглощения. Однако не существует единого общепринятого уровня открытой пористости или водопоглощения, соответствующего этому понятию. Чаще всего данный критерий зависит от характера требований, предъявляемых к соответствующим изделиям. Величина допустимого водопоглощения для материалов, признаваемых спекшимися, варьирует от 0,02 % (для некоторых видов технической керамики) до нескольких процентов (для ряда изделий строительной керамики).

Величину закрытой (а, следовательно, и общей) пористости в спеченных материалах часто не учитывают. При близкой к нулю открытой пористости общая пористость может достигать во многих случаях 5-8 %, что соответствует относительной плотности $K_{ТВ}=0,92\div 0,95$. Тем не менее, снижение закрытой пористости также входит в понятие «повышение степени спекания».

$$\begin{aligned}
 Y_3(W) = & 11,659 - 0,835 x_1 + 1,077 x_1^2 + 0,115 x_1 x_2 + 0,471 x_1 x_3 \\
 & - 0,428 x_2 + 0,398 x_2^2 + 0,58 x_2 x_3 \\
 & - 3,1 x_3 - 0,155 x_3^2
 \end{aligned} \tag{3}$$

Анализ изоповерхностей водопоглощения (рис.2) показал, что минимальное водопоглощение достигается при верхних уровнях x_1 и x_3 , т.е. при содержании волластонита 25–30 % при температуре обжига 1020–1050 °С. Это связано с тем, что образовавшаяся жидкая фаза с повышением температуры заполняет мелкие поры керамического материала.

Максимальное водопоглощение 17,7 % соответствует рецептуре ($x_1 = -1$, $x_2 = -1$, $x_3 = -1$), то есть при отсутствии добавок сиенита и волластонита и при минимальной температуре обжига 950 °С. Дальнейшее повышение температуры обжига до 1050 °С приводит к снижению показателя водопоглощения черепка до 8 %.

Известно [2], что изменение кажущейся плотности при повышении температуры находится в прямой зависимости от фазовых превращений.

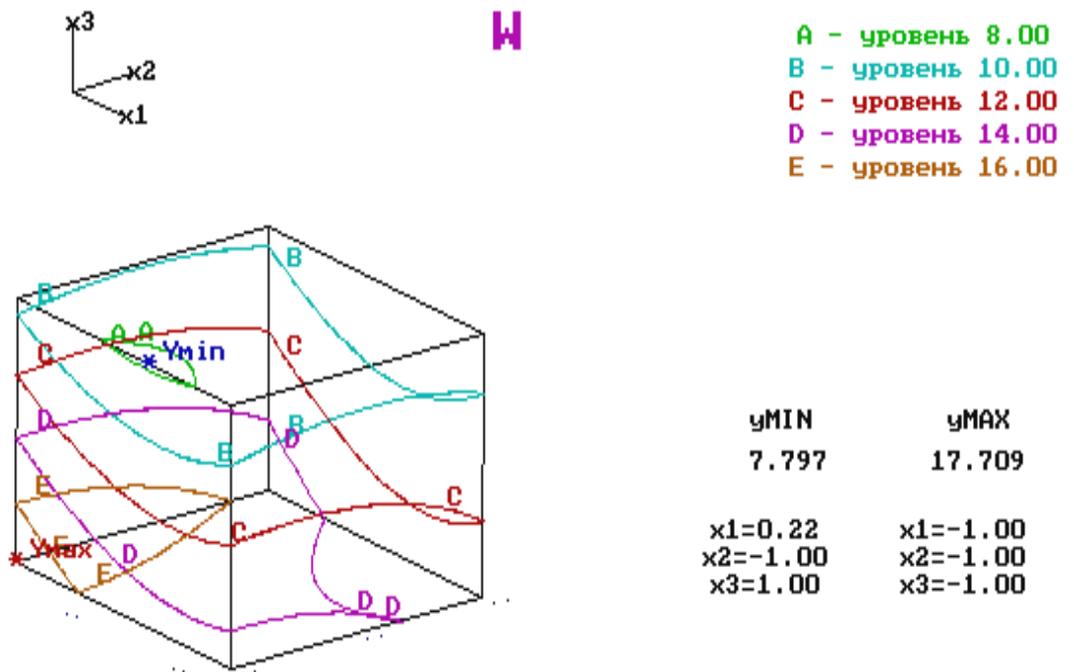


Рис.2. Изоповерхность водопоглощения $W = f(x_1, x_2, x_3)$ керамического материала

Изменения в обжиге кажущейся плотности материала ρ , т. е. отношения его массы к общему объему, являются функцией изменений как массы, так и объема. В то же время кажущаяся плотность зависит от истинной плотности γ и общей пористости P . Установлено, что средняя плотность для глин зависит от отношения кварц/гидрослюда и отношения $\text{SiO}_2_{\text{св}}/\Sigma$ плавней. В образцах на основе каолинито-гидрослюдистых глин с добавками сиенита из высокотемпературных кристаллических фаз при обжиге образуется только муллит. Жидкая фаза появляется при температурах ниже 1000°C , поэтому материал начинает уплотняться при низких температурах и интенсивное уплотнение наблюдается при $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$. По мере уплотнения материала растет и механическая прочность образцов.

$$\begin{aligned}
 Y_4(\rho_{\text{ср}}) = & 2,01 + 0,038 x_1 - 0,167 x_1^2 - 0,033 x_1 x_2 - 0,058 x_1 x_3 \\
 & + 0,11 x_2 + 0,136 x_2^2 - 0,014 x_2 x_3 + \\
 & + 0,128 x_3 + 0,006 x_3^2
 \end{aligned} \quad (4)$$

Анализ изоповерхностей средней плотности (рис.3) показал, что наиболее плотный черепок получается при повышенной температуре обжига 1050 °С, максимальном содержании сиенита $x_3 = + 1$ (30 %), а содержание волластонита должно находиться в пределах 10–20 %. При обжиге образцов из масс только на основе глины ($x_1 = x_2 = -1$) при обжиге 950 °С средняя плотность составляет 1,6 г/см³, а при обжиге образцов при 1050 °С плотность растет до 2,0 г/см³.

Плотность керамического черепка увеличивается при максимальном содержании щелочесодержащего сиенита и оптимальном количестве волластонита 5-20 %. Это обусловлено тем, что с повышением температуры образовавшаяся жидкая фаза расплава заполняет мелкие поры керамического материала. Изменение кажущейся плотности находится в прямой зависимости от фазовых превращений /4/.

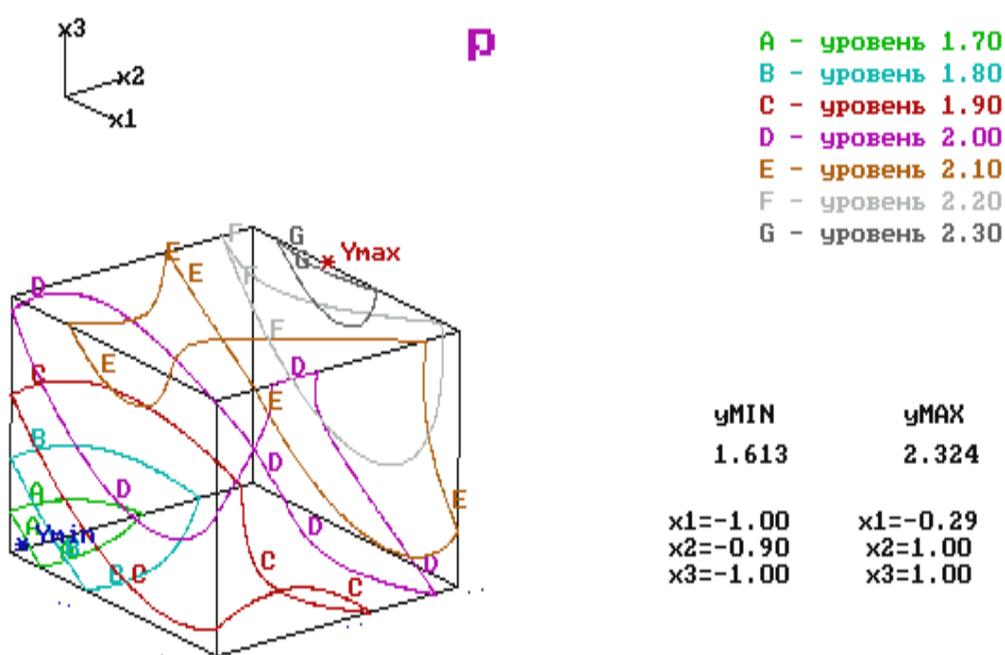


Рис.3. Изоповерхность плотности $\rho_{cp} = f(x_1, x_2, x_3)$ керамического материала

Наличие добавок сиенита и волластонита, особенно щелочесодержащего сиенита, приводит к увеличению средней плотности до $2,3 \text{ г/см}^3$ (рис. 3).

Для керамических плиток, особенно для внутренней облицовки стен, одним из важных показателей качества является влажностное расширение (V_p). В результате расширения материала плитки под действием влаги окружающей атмосферы на ее поверхности появляется сетка трещин.

Керамическая технологическая ценность волластонита состоит в значительном снижении влажностного расширения фаянсового черепка после обжига, в массу которого был добавлен волластонит. Влагопоглощение такого черепка при эксплуатации значительно снижается, вследствие чего глазурь на черепке не цекуется.

Влажностное расширение кристаллических фаз керамической массы значительно меньше расширения щелочной стеклофазы и практического значения не имеет [1, 4]. Установлено также, что введение в состав керамических масс оксидов щелочно-земельных материалов (RO) резко снижает влажностное расширение. У различных масс при различной степени спекания влажностное расширение может составлять от 0,01 до 0,3 % и более. По данным различных исследований расширение изделия при условии службы во влажной атмосфере продолжается неопределенно долго, хотя заметно замедляется после 2-3 месяцев испытания.

Поскольку диаметр молекулы воды всего 0,2 мкм, а размеры зерен, образующих керамические материалы, в 1000 и более раз превышают размеры молекул воды, последние легко проникают в материал вследствие теплового движения, способствуя образованию трещин. Атомы пара или жидкости, диффундируя по стенкам микрощелей, достигают узкого участка, где давят с усилением до 100 МПа на стенки трещины, увеличивая ее в размерах.

Каолинитовые массы в большей мере склонны к набуханию. Недожог приводит к быстрому и повышенному водопоглощению, меньшему

количеству закрытых пор, чем открытых, меньшей механической прочности и повышенному набуханию черепка.

С увеличением в массе содержания мела, доломита, волластонита, талька снижается влажностное расширение. В работе /4/ исследованиями установлено, что наименьший показатель влажностного расширения имеют керамические материалы, содержащие волластонит.

В связи с вышесказанным, для установления зависимости влажностного расширения от рецептурно-технологических факторов керамического материала по результатам испытаний плиток после 6 месяцев нахождения их во влажной среде была получена его экспериментально-статистическая модель (5).

$$\begin{aligned}
 V_p = & 0,663 - 0,191x_1 + 0,086x_1^2 + 0,034 x_1x_2 + 0,079x_1x_3 \\
 & + 0,013x_2 - 0,134x_2^2 - 0,021x_2x_3 \\
 & - 0,163x_3 - 0,194x_3^2
 \end{aligned} \tag{5}$$

Из анализа модели (5) видно, что снижение показателя влажностного расширения наблюдается при повышенном содержании волластонита $x_1 = +1$ и максимальной температуре обжига $x_3 = +1$.

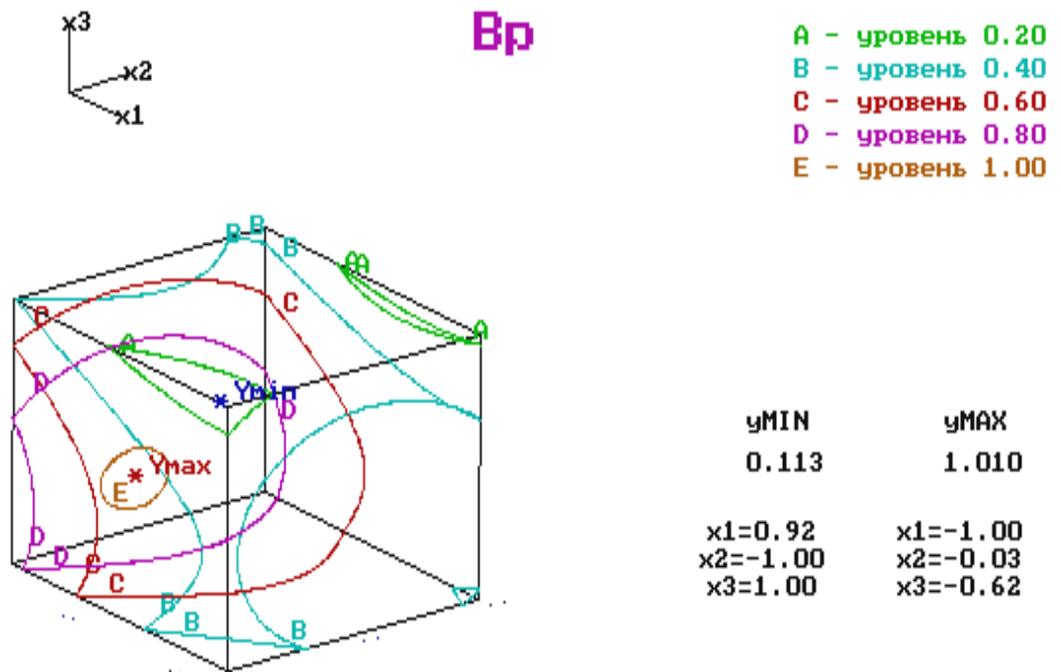


Рис.4. Изоповерхность влажностного расширения $V_p = f(x_1, x_2, x_3)$

керамического материала

Из рис.4 видно, что меньшее значение $V_p \leq 0,2$ достигаются при повышении фактора x_3 , т.е. температуры обжига и при обязательном наличии волластонита (x_1).

Что касается добавки сиенита (x_2), видно, что низкий показатель V_p достигается при $x_2 = -1$ и $x_2 = +1$. А при $x_2 = 0$, влажностное расширение несколько повышается, хотя средняя плотность при повышенном содержании сиенита увеличивается. Поэтому утверждать, что повышение плотности материала ведет к снижению V_p , не следует.

При сравнении характера изменения влажностного расширения V_p и водопоглощения с изменением рецептурно-технологических факторов можно пронаблюдать, что с увеличением водопоглощения, т.е. кажущейся пористости, V_p также увеличивается. Однако влияние этого фактора значительно ниже, чем влияние щелочной стеклофазы в материале изделия.

Для сокращения усадки черепка необходимо установить оптимально возможное содержание глинистого компонента в массе. Уменьшить количество появляющегося при обжиге расплава возможно за счет снижения температуры и уменьшения содержания щелочных оксидов. Используемые сырьевые материалы, образующие при спекании газовую фазу, способствуют формированию закрытой пористости.

$$\begin{aligned} Y_6 (L_{\text{общ}}) = & 5,289 - 0,922 x_1 - 0,049 x_1^2 + 0,098 x_1 x_2 - 0,698 x_1 x_3 \\ & - 0,909 x_2 - 0,814 x_2^2 + 0,488 x_2 x_3 \\ & + 0,992 x_3 - 2,529 x_3^2 \end{aligned} \quad (6)$$

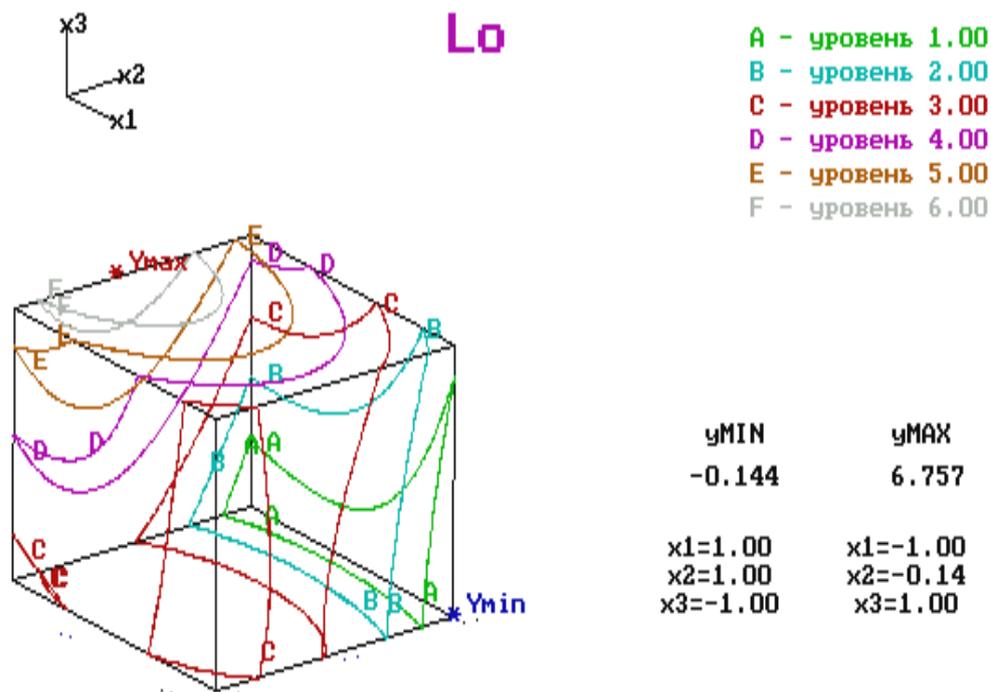


Рис.5. Изоповерхность общей усадки $L_{\text{общ}} = f(x_1, x_2, x_3)$ керамического материала

Минимальная общая усадка (рис.5) керамического черепка 0,4 % соответствует минимальной температуре обжига и максимальному содержанию сиенита 30 % и волластонита 0-30 %. По мере повышения температуры обжига до 1000 °С усадка растет до 6,4 %, дальнейшее повышение температуры обжига до 1050 °С при условии наличия волластонита 30 % приводит к снижению общей усадки до 1,4 %.

Таким образом, исследованиями изучена возможность получения изделий тонкой керамики из 3-компонентных масс на основе глины месторождения Кара-Кече, Чаткальского волластонита и Ак-Уленского сиенита. Оптимальное содержание волластонита и сиенита в керамической шихте в пределах 8–22 % и сиенита 7–20 % обеспечивает получение керамических плиток с набором требуемых эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. Абдыкалыков А.А., Ассакунова Б.Т., Джусупова М.А., Атаходжаев Ш.Х. Керамические изделия из местного сырья //Наука и новые технологии. – Бишкек. - 2000. - № 2.
2. Августиник А.И. Керамика. – М.: Стройиздат, 1975. – 591 с.
3. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. - 2-е изд. – М.: Финансы и статистика, 1981. - 263 с.
4. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
5. Чистяков Б. З. Перспективы использования волластонита // Волластонит – М.: Наука, 1982. – С. 15-18.