

УДК 666.5

Палиенко Е.А., канд. техн. наук,
ГП «НИИСМИ», г.Киев, Украина

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФАРФОРА

В производстве фарфоровых изделий наиболее дорогостоящим технологическим процессом является обжиг. Наблюдения за расходом топлива в различные периоды обжига показали, что конечный период требует непропорционально больше топлива, чем предшествующие. Снижение температуры обжига фарфора должно явиться обстоятельством, уменьшающим расход топлива.

Поэтому постановка вопроса об нахождении возможностей, позволяющих снизить температуру обжига путем интенсификации процесса фарфорообразования, является весьма актуальной.

Изделия хозяйственного (бытового) фарфора обычно обжигают при температуре 1320—1350°C [1].

Цель данной работы состояла в нахождении путей снижения температуры обжига фарфора до 1250—1280°.

Известны различные методы, ведущие к снижению температуры обжига фарфора [2, 3]. Наиболее изученными способами являются те, которые основаны на изменении состава массы в целях получения более низкой температуры образования жидкой фазы.

Второй путь к снижению температуры обжига фарфора, заключается в использовании каталитически действующих добавок (минерализаторов), ускоряющих течение реакций в нагреваемой керамической массе при введении их в количестве 1-2%.

Применение минерализаторов оказалось весьма полезным при проведении многих технологических процессов производства: изготовлении огнеупоров, специальных масс, электрокорунда и т. п. [4].

В фарфоровых массах вопрос влияния минерализаторов на снижение температуры обжига значительно более сложен. Это связано с тем, что в фарфоровой массе, кроме каолинита, имеется полевошпатовое стекло и тонкоизмельченный кварц. Эти компоненты в условиях обжига взаимодействуют между собой и подвергаются внутримолекулярным изменениям.

В статье представлены экспериментальные данные по использованию различных минерализаторов в фарфоровых массах с целью снижения температуры их обжига.

При экспериментальном изучении влияния минерализаторов на ускорение реакции образования фарфорового черепка за основу была принята фарфоровая масса ООО «Коралл» «Довбышский фарфоровый завод».

В качестве минерализаторов были опробованы следующие добавки: 1 - алюмофлуорид натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит); 2 - плавиковый шпат CaF_2 , 3 - шеелитовый концентрат CaWO_4 (вольфрамат кальция), 4 - ортоборная кислота H_3BO_3 , 5 - дистен (кианит) $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$, 6 - хлорид железа FeCl_3 , 7 - оксид молибдена MoO_3 , 8 - оксид цинка ZnO , 9 - оксид магния MgO и 10 - апатит $\text{Ca}_5[\text{CO}_3][\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{O})$.

Из исследуемых десяти минерализаторов два (борная кислота и хлорное железо) вводились в массу в водных растворах. Во избежание потерь этих минерализаторов количество воды в этом случае бралось в объеме, необходимом для получения пластичного материала без последующего обезвоживания.

Остальные минерализаторы подвергались измельчению в малых шаровых мельницах до

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

остатка 1,2% на сите 10 000 отв/см² и вводились в массу при обычном ее изготовлении. Каждый из минерализаторов вводился в массу в пяти дозировках: 0,5%; 1,0%, 1,5%; 2,0% и 3,0%.

Всего было приготовлено 50 опытных масс с минерализаторами и одна эталонная без минерализатора.

Из всех исследуемых масс были отформованы опытные образцы, которые после подсушки и зачистки были обожжены при четырех температурах: 1150, 1200, 1250 и 1300°C. После обжига определены: водопоглощение, открытая пористость и механическая прочность. При этом для фарфора приняты: водопоглощение 0,2%, открытая пористость 3% и предел прочности при изгибе - 75 МПа.

Из полученных данных следует, что:

1) для массы без минерализатора водопоглощение в пределах нормы при температуре обжига 1250°C;

2) для массы с вводом криолита водопоглощение в пределах нормы при температуре обжига 1300°C. Ввод криолита в массу задерживает кинетику ее спекания, и эти массы при температуре 1250° имеют значительный показатель водопоглощения;

3) для массы с хлорным железом водопоглощение в пределах изучаемых температур осталось почти без изменения;

4) для масс с вводом плавикового шпата, шеелита, борной кислоты, кианита, оксида молибдена и оксида цинка уменьшение водопоглощения в процессе обжига идет несколько интенсивнее, чем для масс без минерализатора, но достигает нормы также при температуре обжига 1250°;

5) для масс с вводом оксида магния снижение водопоглощения идет интенсивно и достигает нормы при температуре 1200°C;

6) для масс с вводом 0,5—1,5% апатита водопоглощение достигает нормы при 1250°, а при вводе 2—3% водопоглощение достигает нормы уже при 1200°C.

В табл. 1 представлены данные по влиянию исследуемых добавок минерализатора в количестве 1,5% на открытую пористость фарфора.

Таблица 1 - Влияние исследуемых добавок в количестве 1,5 % содержание минерализатора на открытую пористость фарфора

Минерализатор	Температура обжига, °C			
	1150	1200	1250	1300
Без минерализатора	17	9	2,9	3,4
Криолит	29,3	10,5	3,2	5,3
Плавиковый шпат	25,7	7,94	3,4	5,8
Шеелит	16,86	8,38	3,006	5,74
Борная кислота	19,7	4,6	3,66	4,86
Кианит	18,5	5,8	1,6	4,96
Хлорид железа	18,3	9,7	3,72	6,3
Оксид молибдена	16,3	6,3	2,30	6,38
Оксид цинка	22,2	5,76	2,10	5,54
Оксид магния	13,5	3,78	2,20	4,88
Апатит	17,6	3,4	2,6	5,08

Из приведенных данных в таблице 1 следует:

1. С повышением температуры обжига образцов открытая пористость для всех

образцов снижается и достигает минимума при температуре обжига 1250°C. При дальнейшем повышении температуры обжига открытая пористость увеличивается. Указанное явление наблюдается и для массы без минерализатора.

2. Ввод в массу оксида магния и апатита дает близкую к норме открытую пористость уже при температуре обжига 1200°C, образуя в интервале 1200 - 1250°C наиболее пологую кривую изменения свойств черепка по открытой пористости.

3. По убывающей степени действия на уплотнение черепка (по данным открытой пористости) минерализаторы могут быть расположены в следующий ряд: оксид магния, апатит, кианит, оксид цинка, оксид молибдена, шеелит, борная кислота, криолит, плавиковый шпат и хлорное железо.

Полученные данные при определении прочности при изгибе свидетельствуют о следующем:

1. С повышением температуры обжига до 1250°C прочность образцов на изгиб увеличивается. Дальнейшее повышение температуры обжига приводит уже к снижению механической прочности. Указанное явление наблюдается как для опытных масс, так и для масс без ввода минерализатора. Однако снижение прочности у масс с минерализаторами происходит быстрее, чем у массы без минерализатора. Исключение представляет масса с вводом оксида магния, для которой максимум механической прочности достигается при температуре 1200°C.

2. С повышением температуры обжига абсолютные показатели прочности на изгиб у массы с различными минерализаторами неодинаковы. Так, ввод в массу криолита, шеелита, борной кислоты, хлорного железа и оксида молибдена снижает прочность фарфора, и она не достигает установленной прочности на изгиб.

3. Ввод в массу плавикового шпата до 1 % заметно сказывается на прочности на изгиб образцов. Повышение процента ввода плавикового шпата снижает прочность фарфора.

4. Ввод в массу кианита дает повышение прочности массы в узком интервале при температуре обжига 1250°C.

5. Ввод в массу оксида магния в количестве 0,5% дает повышение прочности. Прочность на изгиб масс выше 75 МПа получается в пределах обжига на 1200—1300°C. Дальнейшее повышение процента оксида магния приводит к уменьшению прочности при температуре обжига 1250 и 1300°C. Прочность на изгиб 75 МПа при вводе 1—3% оксида магния получается лишь при температуре обжига 1200°C.

6. Ввод в массу апатита приводит к повышению прочности фарфора. При вводе 1,5 — 3% апатита прочность на изгиб в пределах 80 МПа достигается при температуре обжига 1200—1250°C.

В ходе работы для дальнейшего исследования были определены массы с вводом в состав фарфоровой массы следующие минерализаторы: оксид магния, апатит и оксид цинка.

Для выяснения практической целесообразности применения минерализаторов в фарфоровых массах нами были проведены дополнительные исследования, направленные на установление приемлемой температуры обжига масс с минерализаторами, выявлению технологической характеристики этих масс и определению физико-технических характеристик готовых глазурованных изделий.

Установление температуры обжига было достигнуто путем дилатометрического и микроскопического анализа опытных образцов.

Технологическая характеристика опытных масс выявлена определением поведения их в формовке, литье и обжиге. Физико-техническая характеристика глазурованного черепка определена по показателям термической стойкости, белизны и просвечиваемости.

В процессе обжига фарфора происходит сокращение размеров образца за счет усадки, которая в определенный момент обжига прекращается. Дальнейшее повышение температуры обжига вызывает увеличение образца за счет развития газообразной фазы, что свидетельствует о пережоге массы. Температура, соответствующая моменту прекращения усадки, принимается за

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

температуру максимального уплотнения черепка. Максимальное уплотнение фарфора изучаемого состава без минерализатора соответствует температуре 1310°C.

Приведенные в табл. 2 данные показывают характер изменения максимальной температуры обжига фарфора в зависимости от введенного количества минерализатора в массу.

Таблица 2 - Изменение максимальной температуры обжига в зависимости от исследуемых минерализаторов

№ п/п	Минерализатор	%	Максимальная температура
1	Без минерализаторов	-	1310
2	Оксид магния	0,5	1260
3	—"—	1,0	1260
4	—"—	1,5	1245
5	—"—	2,0	1235
6	—"—	3,0	1220
7	Оксид цинка	0,5	1285
8	—"—	1,0	1275
9	—"—	1,5	1275
10	—"—	2,0	1275
11	—"—	3,0	1275
12	Апатит	0,5	1310
13	—"—	1,0	1285
14	—"—	1,5	1255
15	—"—	2,0	1250
16	—"—	3,0	1250

Так, добавка оксида магния значительно снижает температуру максимального уплотнения. Уже при 1,5% добавки максимальное уплотнение достигается при температуре 1245 °С, при 3% - соответственно при 1220 °С.

Наибольшая скорость уплотнения достигается при содержании минерализатора в массе от 0,5 до 1,5%.

Дальнейшее увеличение добавок минерализатора производит менее эффективное действие. Так, первые 1,5 % оксида магния в массе снижают максимальную температуру на 65 °С, а последующие 1,5% всего лишь на 25 °С.

При использовании в составе массы апатита значительное снижение температуры обжига (от 1310 до 1250 °С) достигается при введении этого минерализатора в пределах от 0,5 до 2,0%. Дальнейшее увеличение содержания апатита в массе мало способствует снижению температуры обжига фарфора.

Несколько меньший эффект, по сравнению с двумя предыдущими минерализаторами, достигается при вводе оксида цинка. Максимальное уплотнение фарфора при 1275 °С достигается добавкой 1% оксида цинка и остается без изменения при дальнейшем увеличении содержания его в массе.

Максимальное уплотнение черепка исследуемые минерализаторы, при вводе их в количестве 1,5 % дают: оксид магния при температуре 1245 °С, апатит - при 1255 °С и оксид цинка - при 1275 °С.

При вводе 2 % апатита максимальное уплотнение достигается при температуре 1250°C.

При исследовании микроструктуры опытных образцов в качестве эталона был принят черепок фарфоровой массы изготовленной на ООО «Коралл» «Довбышский фарфоровый завод».

Опытные образцы без добавок минерализаторов и с минерализаторами были обожжены при температурах: 1200, 1250, 1300 и 1350°C.

Произведенный микроскопический анализ показал, что опытные образцы без минерализаторов достигают степени спекания эталонного образца при температуре обжига 1350°.

Исследуемые образцы с минерализаторами достигают степень спекания фарфора при более низких температурах.

К снижению температуры (до 100°С) приводит добавка оксида магния в количестве 1,5% и добавка апатита в количестве 2%.

Несколько менее эффективно действует оксид цинка, который снижает температуру спекания фарфора на 50°. Следует отметить, что образцы с добавкой оксида цинка имеют мелкие поры и, что характерно для этого оксида, отличаются более плотным строением от образцов с другими добавками.

При изучении технологических характеристик масс с минерализаторами выявлено, что массы с апатитом и оксидом цинка имеют нормальные формовочные и литьевые свойства.

Следует лишь указать, что массы с оксидом цинка при изготовлении шликеров требуют ввода несколько большего количества электролитов.

Что касается масс с оксидом магния, то они имеют высокую зыбкость (показатель зыбкости на зыбкомере - 17) и практически непригодны для формовки.

Изучение склонности масс к деформации при обжиге в зависимости от ввода минерализаторов производилось по методу «балочек».

Рассмотрение данных изменения деформации образцов с разными минерализаторами при различных температурах обжига позволяет отметить следующее:

- при температуре 1200 °С апатит и оксид цинка с увеличением содержания их в массе от 0,5 до 3,0% не вызывают значительного увеличения деформации образцов. Оксид магния при этой температуре дает уже значительную деформацию образцов по мере увеличения содержания ее в массе;

- при температуре обжига 1250 °С абсолютные величины деформации для оксида цинка и апатита несколько выше, чем при 1200 °С, но тенденция изменения деформации в зависимости от количества минерализатора в массе аналогична результатам, полученным при температуре 1200 °С. С вводом в массу оксида магния деформация при этой температуре резко увеличивается;

- при температуре 1300°С образцы с оксидом цинка и апатитом дают уже значительную деформацию, которая соответствует деформации образцов с оксидом магния, обожженных при 1250 °С.

Следует отметить, что, в отличие от обжигов при температуре 1200 и 1250 °С, при температуре обжига 1300 °С массы с вводом апатита дает уже большую деформацию, чем массы в составе которых находится оксид цинка.

Масса без минерализатора при температуре обжига 1350 °С дает деформацию, равную 23 мм. При температуре обжига 1200 °С этой деформации достигают образцы при вводе 1,0% оксида магния или 3% оксида цинка. Образцы с апатитом при этой температуре дают значительно меньшую деформацию. При температуре обжига 1250 °С этой деформации достигают образцы с вводом 2% оксида цинка и 2% апатита. Образцы с оксидом магния дают несколько большую (24 мм) деформацию уже при вводе минерализатора в количестве 0,5%.

Большая склонность к деформации у масс с вводом оксида магния затрудняет использование этого минерализатора в массах для снижения температуры обжига.

Физико-технические свойства готовых изделий характеризуются следующими показателями термической стойкости, белизны и просвечиваемости фарфора.

Партия изделий из опытных масс была обожжена при температуре 1250 °С. После обжига изделия были подвергнуты испытанию на термическую стойкость.

Количество теплосмен, которое выдержали испытываемые изделия, приведено в табл. 3.

Таблица 3 - Термическая стойкость фарфора

Температура обжига, °С	Минерализатор	Количество теплосмен
1250	Оксид цинка	8
1250	Апатит	9

Из приведенных данных следует, что изделия из масс с вводом 2% апатита и 1,5% оксида цинка по термической стойкости удовлетворяют требованиям нормативных документов на бытовой фарфор. Разлив и блеск глазури на изделиях, обожженных при 1250 °С, удовлетворительные.

Определение белизны было проведено на глазурованных образцах, изготовленных из масс, в состав которых было введено 1,5% оксида цинка, а также для масс с 2% содержанием апатита. Данные этого определения представлены табл. 4

Таблица 4 - Белизна фарфора с вводом минерализаторов

Минерализатор	Белизна, %
Без минерализатора	63,4
Оксид цинка 1,5 %	64,4
Апатит 2%	65,1

Определение просвечиваемости было проведено как для масс, в которые вводились минерализаторы, так и для массы без ввода минерализаторов. Данные этих определений представлены в табл. 5 и показывают, что опытные массы с вводом минерализаторов при температуре обжига 1250 °С имеют более высокую просвечиваемость, чем масса без ввода минерализаторов при обжиге на указанную температуру,

Таблица 5 - Просвечиваемость фарфора с вводом минерализатора

Минерализаторы	Температура обжига 1250 °С	
	Толщина черепка, мм	Просвечиваемость
Без минерализатора	2,06	0,0350
Апатит	2,08	0,0690
Оксид цинка	2,06	0,8000

В результате проведенной работы были получены результаты по снижению температуры обжига фарфоровых изделий за счет применения минерализаторов, вводимых в фарфоровую массу.

В качестве минерализаторов рекомендуется вводить в фарфоровую массу апатит в количестве 2% или оксид цинка в количестве 1,5%. Применение апатита в качестве минерализатора снижает температуру обжига фарфора на 50 °С, а применение оксида цинка - на 35 °С, без изменения физико-технических характеристик готового черепка. Использование минерализаторов для изготовления бытового фарфора, ввиду снижения температуры обжига изделий, должно привести к экономии используемого топлива. Применение указанных минерализаторов не вносит изменений в технологические процессы производства фарфора

ЛИТЕРАТУРА

1. Августиник А.И. Керамика. Л. Стройиздат, 1975.
2. Мороз И.И. Фарфор, фаянс, майолика. Киев, Техника, 1975
3. Булавин И.А., Августиник А.И., Жуков А.С и др. Технология фарфорового и фаянсового производства. М., Легкая индустрия, 1975
4. Акунова Л.Ф., Приблуда С.З. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий. М., Высшая школа, 1999