

## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГЛАЗУРИ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА ГЛАЗУРОВАННОГО КИРПИЧА

© 2011 Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов

Самарская академия государственного и муниципального управления

Поступила в редакцию 22.11.2010

В результате ликвации стекло глазури разделяется на области, обогащенные кремнеземом, цирконием, натрием, бором и кальцием. Исследование термообработанных монолитов показывает, что ликвационная структура заметно снижается при температурах 700 и 950 °С. Температурный интервал ликвации является функцией условий термообработки глазури.

Ключевые слова: глазурованный кирпич, бейделлитовая глина, продукт очистки отходящих дымовых газов, термическая стойкость, черепок, смачиваемость, каолин, фритта, ИК-спектры, ликвация.

### ВВЕДЕНИЕ

Применение керамического глазурованного кирпича для облицовки фасадов делает здание более эстетичным, долговечным и создает предпосылки для значительного снижения расходов при его эксплуатации. С учетом периодических ремонтов стоимость поверхности, облицованной керамикой, в 2-3 раза ниже по сравнению с другими видами отделки фасадов зданий [1-2].

В работах [3-5] изучена принципиальная возможность использования в производстве керамического кирпича бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты, но получение глазурованного кирпича на основе этих компонентов исследовано не было.

Термическая стойкость глазурованных керамических материалов в основном зависит от правильного подбора керамического черепка и глазури. На практике обычно состав глазури подгоняют к составу керамических материалов, а не наоборот, т.е. в случаях их несоответствия изменяют состав глазури [6, 7].

Одну и ту же глазурь нельзя применять для всех сортов керамических изделий. При определении пригодности глазури для покрытия композиционных керамических материалов необходимо учитывать температуру их обжига, цвет плиток после обжига и соответствие коэффициентов термического расширения керамики и глазури. Если коэффициент расширения глазури меньше коэффициента расширения керамического материала, глазурь отскакивает [6-8]. Если коэффициент расширения глазури больше, то при охлаждении изделия она растрескивается («цек» глазури), поэтому очень важно подобрать состав глазури.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) при подборе глазури и керамического черепка имеет большое значение, хотя некоторые исследователи считают, что при подборе глазури ТКЛР имеет ориентировочное значение, а большую роль играет эластичность глазури [6, 7]. Эластичность глазури даже при значительной разнице ТКЛР керамического материала и глазури не дает «цека», что подтверждается разными исследователями.

Многие компоненты легкоплавких глазурей, применяемые в основном для облицовочных плиток, растворимы в воде, поэтому смесь этих материалов предварительно сплавливают (фриттуют), после чего расплав выливают в воду, а затем размалывают с добавкой глинистого материала и воды.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ ЧЕРЕПКА С ГЛАЗУРЬЮ

Одним из главных вопросов химии и технологии керамических материалов является вопрос о характере связи и силе сцепления между черепком и глазурью. Сцепление между фазами в гетерогенных системах определяется соотношением их поверхностной энергии, поверхностного натяжения между фазами сцепления [6]. Сцепление осуществляется как за счет сил Ван-дер-Ваальса между фазами, так и за счет образования промежуточных соединений. Для оценки возможного взаимодействия между фазами принято рассматривать смачивание между компонентами. Некоторые авторы полагают, что в случае хорошей смачиваемости глазурью керамического черепка между ними обязательно существует некоторое химическое взаимодействие в тонком поверхностном слое на границе раздела фаз [6, 9]. Полагают также, что слабое смачивание глазурью объясняется отрицатель-

*Абдрахимова Елена Сергеевна, кандидат технических наук, доцент. E-mail: 3375892@mail.ru*

*Владимир Закирович Абдрахимов, доктор технических наук, профессор.*

ным электрическим зарядом, существующим на поверхности керамики.

По данным авторов статьи [10] при подборе глазури ТКЛР имеет большое значение, а по данным других авторов [6] – только ориентировочное значение, большую роль при этом играет эластичность глазури.

Задача настоящей работы – установить с помощью dilatометра величины ТКЛР керамического материала и глазури, а с помощью ИК-спектроскопии и электронной микроскопии – механизм формирования глазури в процессе обжига. Такая методика позволяет определить области ликвации глазури и, тем самым, свести ее к минимуму.

Некоторые ученые [7] полагают, что для лучшей смачиваемости важно подобие структур и типов внутрискристаллических связей обеих фаз, поэтому для улучшения смачивания в глазурь добавляют те компоненты, которые используются в керамическом черепке.

Как известно, практически во все легкие глазури добавляют каолин (см. таблицу), поэтому для лучшего сцепления кирпича с глазурью и хорошей смачиваемости необходимо в состав кирпича также вводить каолин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения глазурованного керамического кирпича исследовались два состава, мас. %: 1)

бейделлитовая глина – 57, чапаевский каолин – 8 (приблизительное среднее содержание каолина в глазурях), «королек» – 35; 2) бейделлитовая глина – 57, чапаевский каолин – 8, продукт очистки отходящих дымовых газов от вагранки при получении расплава в производстве минеральной ваты (ВПр минваты) – 35. Чапаевский каолин достаточно хорошо изучен в работе [1-2]. Усредненный химический состав чапаевского каолина представлен следующими оксидами, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 69,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16,38; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,10; CaO – 3,02; MgO – 1,42; R<sub>2</sub>O – 0,20; п.п.п. – 5,08. По суммарному содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> он относится к полуокислым глинам с высоким содержанием красящих оксидов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 3 %). По содержанию частиц размером менее 1 · 10<sup>-3</sup> м (30-35 %) исследуемое сырье характеризуется как грубодисперсное, по пластичности – умеренно-пластичное (число пластичности 10-15), по чувствительности к сушке – малочувствительное, по огнеупорности – тугоплавкое (огнеупорность 1520-1550 °С), по спекаемости – среднеспекающееся с интервалом спекаемости 100-120 °С. Минеральный состав чапаевского каолина представлен следующими минералами, мас. %: каолинит – 45-50, полевой шпат – 20-30, кварц – 10-20, кальцит – 2-4, оксиды железа – 1-3, органические примеси (гумусовые вещества) – 1,8-2.

ТКЛР керамического кирпича и глазури определяли dilatометрическим методом. Исследо-

Таблица. Составы фритт и их ТКЛР

Компонент	Состав глазури, мас. %			
	ЛГ-77	24/75	ЩЛСО	Н-23
Кварцевый песок	23,3	13	47,4	48,4
Каолин	4,5	13	8,7	5,3
Борная кислота	30,8	39	16,7	23,5
Сода кальцинированная	6,7	2,5	5,8	6,3
Белила цинковые	1,4	—	2,7	—
Циркон	11,2	12	8,2	5,0
Борат кальция	16,2	—	—	—
Криолит	2,6	5	—	—
Барий углекислый	3,3	—	3,8	—
Сверх 100 % сульфат кобальта	0,03	0,02	—	—
Мел	—	9,5	6,1	1,1
Углекислый стронций	—	6	—	—
Магнезия углекислая	—	—	1,1	2,9
Кремнефтористый натрий	—	—	—	2,9
Селитра калиевая	—	—	—	1,8
ТКЛР, 10 <sup>-4</sup> °С	6,37	6,4	6,45	6,28

вания проводились на штапиках размером 5х5х50 мм, вырезанных из керамики и глазури, путем непосредственной записи при нагревании образцов в интервале температур 200-700 °С с помощью дилатометра ДКВ-5А, оборудованного самописцем. Скорость нагрева составляла 3 °С/мин. Коэффициенты термического расширения рассчитывали на основании данных дилатометрических исследований.

Образцы для дилатометрических исследований готовили сплавлением глазури в фарфоровых «лодочках». При таком способе их получения режим обжига образцов должен соответствовать режиму обжига изделий. Особенно важно выдержать ту же скорость охлаждения. Это требование является обязательным, и только при его соблюдении можно быть уверенным, что структура синтезированного образца (штапика) окажется тождественной или в достаточной мере близкой к структуре, которую имеет остывшая на изделии глазурь. В случае очень быстрого снижения температуры возможна закалка, которая резко отражается на дилатометрической кривой глазури. Она располагается выше кривой медленно охлажденного образца и имеет характерную площадку перед точкой температуры стеклования [9].

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Исследование микроструктуры керамических материалов проводили с помощью электронного микроскопа РЭМ-200 и японского электронного микроскопа JEM-7A (Japanese electronic microscope). Разрешающая способность их равна  $2 \cdot 10^{-8}$  м в непрерывном диапазоне увеличений от 18000 до 40000 и от 1000 до 25000 раз, ускоряющее напряжение 30 и 80 кВ соответственно. Напыление серебра чистотой 99,9% на поверхности образцов толщиной около  $1 \cdot 10^{-8}$  м проводили в ВУП-4 (вакуумный универсальный пост) для получения проводящего слоя, необходимого для работы РЭМа. Условия напыления на поверхность образца для работы JEM-7A такие: угольная пленка, палладирированная сетка.

ИК-спектры поглощения образцов исследовали на спектрофотометре «Specord 75IR». Образцы готовились в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом. Практическая расшивка полученных ИК-спектров ведется сравнением со спектрами известных веществ по наличию характеристических полос, частота максимумов которых составляет у трехмерных групп (слоистых, кольцевых) и одномерных в виде цепей – 1000-1100  $\text{см}^{-1}$ , у изолированных групп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – 900-1000  $\text{см}^{-1}$  [8].

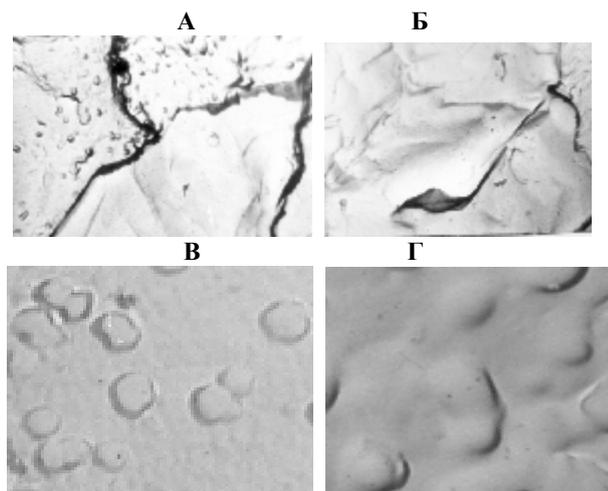
Количество линий или полос в спектре, их частота и интенсивность дают возможность судить о наличии тех или иных элементов симметрии у исследуемого вещества. Так, в трехмерных структурах частота максимумов поглощения составляет у кристобалита 1010-1260  $\text{см}^{-1}$ , у кварца – 980-1200  $\text{см}^{-1}$  и у кварцевого стекла – 1027-1195  $\text{см}^{-1}$  [8]. Для этих решеток характерна связь  $a''\text{Si}''\text{O}''\text{Si}''a''$ , но под разными углами.

В чапаевском каолине основным глинистым минералом является каолинит, а в продукте очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты и «корольке» – оксид кальция, содержащийся в количестве соответственно 31,2 и 23,6 %[1-5], который является основным оксидом мела. В глазурях 24/75 и ЩЛСО содержание каолина и мела соответственно составляют – 13 и 9,5 %; 8,7 и 6,1 % (см. таблицу).

Отдельные случаи невысокой термостойкости [6] при близких значениях ТКЛР могут иметь различное происхождение, например, когда глазурь «не созрела», т.е. в ней осталось некоторое количество не растворившегося кварца. Цекоустойчивость глазурованных изделий обусловлена в основном соотношением средних ТКЛР массы и глазури в интервале температур от комнатной до начала размягчения глазури, т.е. до исчезновения в ней напряжений. В зависимости от этого соотношения в глазури могут возникнуть остаточные напряжения растяжения или сжатия. Так как предел прочности при сжатии глазурей (стекло) на порядок выше, чем при растяжении, то практически необходимо использовать массы, характеризующиеся более высоким ТКЛР, чем у покрывающей глазури [6, 7].

Исследования показали, что для получения термостойкого глазурованного керамического кирпича состава 1, имеющего ТКЛР –  $6,53 \cdot 10^{-4}$  °С, необходимо использовать глазурь марки ЩЛСО, которая имеет ТКЛР –  $6,45 \cdot 10^{-4}$  °С (см. таблицу). Термостойкость глазурованного керамического кирпича, покрытого глазурью ЩЛСО, равнялась 155 °С, глазурями ЛГ-77, 24/75 и Н-23 соответственно – 110, 130 и 100 °С.

Для керамического кирпича состава 2, имеющего ТКЛР –  $6,41 \cdot 10^{-4}$  °С, необходимо использовать глазурь марки 24/75, которая имеет ТКЛР –  $6,4 \cdot 10^{-4}$  °С и более высокое содержание мела (см. таблицу). Термостойкость глазурованного керамического кирпича, покрытого глазурью 24/75, равнялась 140 °С, глазурями ЛГ-77, ЩЛСО и Н-23 соответственно – 90, 120 и 100 °С. Таким образом, для получения термостойкого керамического глазурованного кирпича (термостойкостью выше 150 °С) необходимо использовать состав 1 и глазурь марки ЩЛСО.



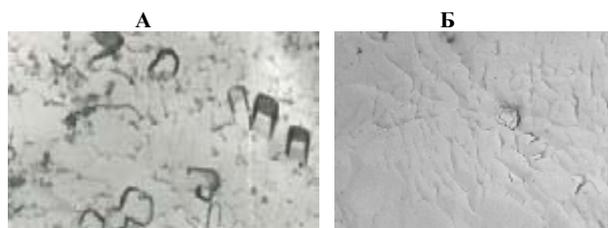
**Рис. 1.** Микроструктура глазури ЩЛСО, температура обжига, °С:  
 А – 400, увеличение x5000;  
 Б – 600, увеличение x4000;  
 В – 700, увеличение x5500;  
 Г – 950, увеличение X6000

Под механизмом формирования глазури в данной работе понимается последовательность процессов, в результате которых возникают кристаллические и иные образования, обуславливающие светорассеивающую способность материала. Исследование монолитов из глазури ЩЛСО было проведено ИК-спектроскопическим и электронно-микроскопическим методами.

Для получения монолитов фритту ЩЛСО плавил в тиглях при 1250 °С, после чего быстро выливали на металлическую плиту. В работу брали только такие монолиты, которые не имели признаков опалесценции, их подвергали термообработке в интервале 400-950 °С с выдержкой 15 ч.

В образце состава 1, обожженном при 400 °С, электронно-микроскопическое исследование показало, что еще нет заметного разделения глазури на капли и матрицу (рис. 1А), при 600 °С наблюдается разделение на капельную фазу и матрицу (рис. 1Б).

Исследования показали, что в результате термообработки монолитов при 600 °С стекла сохраняют прозрачность, после чего приобретают молочно-белый цвет, хотя и остаются полностью рентгеноаморфными.



**Рис. 2.** Микроструктура глазури 24/75, температура обжига, °С:  
 А – 600, увеличение x50000;  
 Б – 950, увеличение x60000

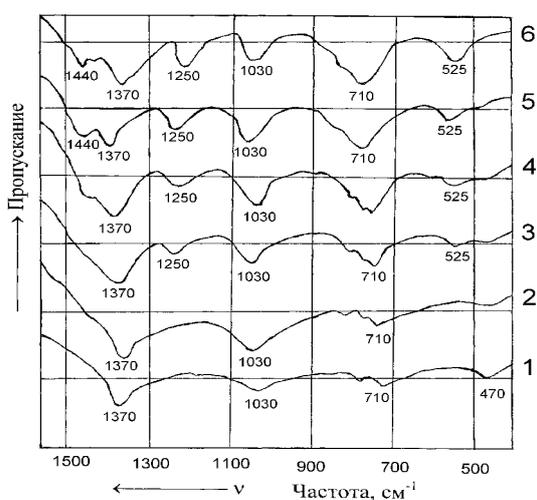
Электронно-микроскопическое исследование глазурных покрытий сопряжено со значительными трудностями получения реплик от образцов, обожженных в области температуры ликвации, когда глазурь еще слабо спечена и содержит много не полностью растворенных глинистых частиц (каолина), введенных при помоле. Электронно-микроскопическое изучение таких молочно-белых образцов по методу реплик с предварительным протравливанием поверхности свежего скола 3 % HF показало, что стекло глазури претерпело изменение. Капли имеют сложную, но преимущественно округлую форму и размеры от долей до 3 мкм, которые сильно зависят от температуры термообработки.

Многие ученые считают [6-10], что случаи, когда капли имеют форму шара и располагаются на значительных расстояниях друг от друга (рис. 1Б) в глазурных покрытиях сравнительно редки. Чаще при электронно-микроскопическом изучении глазури широкого «спектра» составов фиксировали ликвационную структуру с весьма малыми размерами капель (0,03-0,05 мкм) и их тесным расположением, как в глазури 24/75 при температуре обжига 600 °С (рис. 2А).

Электронно-микроскопическое исследование глазурных покрытий (глазурь ЩЛСО, рис. 1В) показало, что повышение температуры обжига до 700 °С сопровождается, как и в глазури 24/75 при 600 °С (рис. 2А), расплыванием, т.е. уменьшением концентрации капель, а при 950 °С – потерей ими четких контуров (рис. 1Г и 2Б). Подобную ликвационную структуру, свойственную также ряду производственных глазури, можно условно назвать остаточной [10].

На рис.3 приведены спектры глазури ЩЛСО исходной и после термической обработки при температурах 400, 500, 600, 700 и 950 °С.

Спектр глазури до термообработки, как и в



**Рис. 3.** ИК- спектры глазури ЩЛСО исходной и обожженной:  
 1 – исходной; температура обжига, °С:  
 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700, 6 – 950

работе [10], имеет четыре интенсивные полосы поглощения со следующими максимумами: 470, 710, 1030 и 1370  $\text{см}^{-1}$ . Полосы 1370 и 710  $\text{см}^{-1}$  характерны для соединений, имеющих трехкоординатный бор в виде изолированных группировок  $[\text{BO}_3]^{3-}$  [10].

Как видно на рис. 3, при 400 °С в исследуемой глазури заметных изменений нет. Спектры глазури, термообработанной при 500 и 600 °С, близки друг к другу, отличаются от исходного наличием ступеньки с отметкой 1250  $\text{см}^{-1}$ , на правом плече полосы 1370  $\text{см}^{-1}$  и слабого пика с максимумом при 525  $\text{см}^{-1}$ . Максимального развития указанные изменения достигают при 700 °С, когда помимо усиления интенсивности пика 525  $\text{см}^{-1}$  появляется ступенька в левом плече полосы 1370  $\text{см}^{-1}$ . Расщепление полосы на три составляющие (с вершинами 1250, 1370, 1440  $\text{см}^{-1}$ ) обусловлено полимеризацией треугольников  $[\text{BO}_3]^{3-}$  [10], а в таком случае только одна из ликвационных фаз может быть обогащена бором.

Ликвация начинается по краям зерен фритты еще до начала их спекания и распространяется вглубь, захватывая зерна целиком или частично, что определяется их размерами, составом и условиями обжига. Вслед за ликвацией после практически полного расплавления глазури ( $\lg \eta = 3-3,5$  Па·с) начинается процесс образования кристаллов. В зависимости от степени завершенности каждого из двух указанных процессов в глазури, по мнению авторов работы [10], могут преобладать участки следующих 4-х видов:

- 1 – распространения кристаллов (рис. 1А);
- 2 – совместного нахождения кристаллов и остаточных ликвационных капель (рис. 1Б);
- 3 – однородной ликвационной структуры (рис. 1В);
- 4 – неизменного стекла (рис. 1Г).

## ВЫВОДЫ

1. Нами установлено, что в процессе формирования глазури ШЛСО происходит фазовое разделение стекла (ликвация), которое предшествует кристаллизационному процессу.

2. Выявлено, что в результате ликвации стекло глазури в области повышенного содержания кремния разделяется на области, обогащенные кремнеземом, цирконием, натрием, бором и кальцием.

3. Исследование термообработанных монолитов показало, что ликвационная структура заметно снижается при температурах от 700 до 950 °С. Температурный интервал ликвации является функцией условий термообработки глазури.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Денисов Д.Ю. Керамические строительные материалы. Самара: Самарская академия государственного и муниципального управления. 2010. 364 с.
2. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е.С. Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья... (Учебное пособие рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов РФ по образованию в области строительства в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению 653500 «Строительство»). Самара, 2007. 432 с.
3. Вдовина Е.В., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Исследование структурных превращений железа при различных температурах обжига кирпича из бейделлитовой глины и продукта сгорания базальтовой шихты методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14. №2. С. 96-99.
4. Вдовина Е.В., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Определение черной сердцевины при обжиге кирпича из бейделлитовой глины и продукта сгорания базальтовой шихты // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14. №2. С. 102-104.
5. Вдовина Е.В., Абдрахимова Е.С. Исследование тепло-массообменных процессов при обжиге керамических материалов // Башкирский химический журнал. 2007. Т.14. №5. С. 110-112.
6. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, В.Л. Балкевич, Бережной А.С., И.А. Булавин, Г.В. Куколев, Д.Н. Полубоярин, Р.Я. Попильский. М: Стройиздат, 1972. 588 с.
7. Августиник А.И. Керамика. Л: Лениздат, 1975. 588 с.
8. Куколев Г.В. Химия кремния и физхимия силикатов М: Высшая школа, 1965. 364 с.
9. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М: Стройиздат, 1977. 272 с.
10. Грум-Гржимайло О.С. Механизм формирования глущителя в борно-циркониевых глазурях // Тр. НИИ-Истройкерамики. 1979. Вып. 54. С.127-145.

## MECHANISM OF PORCELAIN ENAMEL FORMATION IN THE PROCESS OF BURNING GLASS-GAZED BRICK

© 2011 E.S. Abdrarhimova, V.Z. Abdrakhimov

Samara Academy of the State and Municipal Management

As a result of abandonment glass of porcelain enamel is divided into the areas enriched earth silicon, zirconium, sodium, boron and calcium. Research of the thermoprocessed monoliths shows that liquation structure considerably decreases at temperatures of 700 °С and 950 °С. The temperature interval of liquation is a function of thermal treatment conditions of porcelain enamel.

Key words: glass-gazed brick, beidellite clay, purgings of outgoing furnace gases, heat endurance, ceramic body, water affinity, kaolin, frit, IR- spectrum, liquation.

Elena Abdrarhimova, Candidate of Technics, Associate Professor. E-mail: 3375892@mail.ru  
Vladimir Abdrakhimov, Doctor of Technics, Professor.