

Изследване влиянието на изходните суровини при синтез на жълто оцветена керамика

Снежана Корудерлиева, Иван Чомаков, Ганка Колчакова

Investigation the influence of raw materials on the yellow-colored ceramic: It was study the influence of initial buches of mergel, shamoto, lime and yellow colored addition on the sintering of yellow clinker. The products resived have a crystal phases and color identical to those of foreing firms.

Key words: Yellow colored ceramic, Mergel, Clinker, Lime, Shamot.

ВЪВЕДЕНИЕ

Производството на високоякостни и износоустойчиви едроразмерни керамични изделия (блокчета, плочи) различни по форма, размери и цвят е особено актуално в строителството за интериорно и екстериорно приложение [1-3].

Атрактивният цветови вид и техническите параметри като висока износоустойчивост, твърдост (0,3–27МПа) и плътност (водопоглъщаемост 0,3 - 8,0%) са предпоставка за повишения интерес към тази керамика [4-5,7-9].

Известно е, че от глините, съдържащи желязо дават червени и жълти изделия, в зависимост от химичния състав на глината и от изпичането. Въпреки, че технологията на жълти плочи (павега) е позната, от научна гледна точка е важно установяване влиянието на изходните суровини и температура на синтез за получаване на жълто оцветен клинкер.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящата работа е изследване влиянието на изходните суровини при производството на жълтооцветени керамични изделия с необходимите потребителски свойства. В литературата има данни [1] за пригодността на наши суровини за подобен вид керамични изделия, но до производство не се е стигнало.

Суровините, използвани в експеримента, са: мергел от находище „Мерата“, глина „Чучура, каолин – Сеново (каолинов шамот) и стъклено брашно.

Химичните състави на мергела, каолина и шамота са представени в Табл.1. Стъкленото брашно е от отпадъчно бутилково стъкло с химичен състав (mass%) 71.60 SiO₂, 1.60Al₂O₃, 9.20CaO, 2.50MgO, 14.40 R₂O, 0.35 Fe₂O₃, 0.35 SO₃.

Силикатният модул на мергела SiO₂ / (R₂O₃ +RO +R₂O)% , който е < от 2.5 (1.27) го характеризера като недостатъчно устойчив при изпичане, но като добре спичащ се, при което се получава череп с висока плътност. За повишаване огнеустойчивостта – разширяване интервала на спичане, без опасност от деформация и затопяване, се препоръчва употреба на огнеупорни глини (спичащи се при сравнително ниска температура).

След изпичане мергелът има жълт цвят, което е в съответствие с изискването отношението Fe₂O₃/CaO за жълтоизпичащи глини, да бъде по-малко от 0,6 (в нашия случай 0,19). Съгласно БДС 14175-77, мергелът от находище „Мерата“ се отнася към мергелите от III група. По класификацията на Ситин, използваната от нас суровина е глинест мергел със сума от алкалоземни оксиди (CaO+MgO) – 17%. Високото съдържание на алкални оксиди определя един сравнително тесен интервал на спичане, което би увеличило порестостта на изпечените образци.

Таблица 1 Химичен състав на суровините, mass.%

mass.%	мергел „Мерата“	каолин	шамот	глина Чучура
SiO ₂	45,68	51,00	57,95	67,89
Al ₂ O ₃	14,81	34,20	38,87	14,43
Fe ₂ O ₃	3,24	0,80	0,91	2,86
CaO	16,83	0,15	0,17	0,47
MgO	0,10	0,25	0,28	0,01
Na ₂ O	0,50	0,15	0,17	-
K ₂ O	0,49	1,20	1,37	-
TiO ₂	0,47	0,25	0,28	1,14
MnO	0,06	-	-	0,01
P ₂ O ₅	0,10	-	-	-
ЗН	17,82	12,00	-	10,48

За подобряване цветовата гама на получените образци като добавки са използвани жълт керамичен оцветител (търговски продукт) и уранил нитрат UO₂ (NO₃)₂·6H₂O (Merck).

Разработени са четири състава при следното съотношение между изходните компоненти, посочени в Таблица 2.

Таблица 2 Рецептурен състав на маси, mass.%

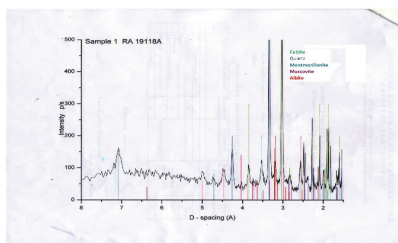
Състав/ суровина	мергел	шамот от мергел	Стъклено брашно	Жълт керамичен оцветител	Уранил нитрат
0	85	12	3	-	-
I	85	12	3	-	5
II	85	12	3	-	10
III	85	12	3	5	-
IV	85	12	3	10	-

Глинестият мергел и съставите на негова основа се пластифицират с 8% вода и се гранулират през сито 0,5 mm. Опитните образци се формуват по метода на полусухо пресуване при налягане 50MPa. Изпичането на образците е извършено в камерна суперканталова пещ „Naber“. Експериментите се проведени при режими на изпичане със следните параметри:

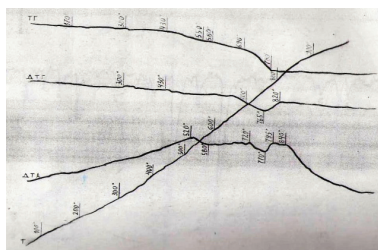
- температура на изпичане 900-1150⁰C
- изотермична задръжка 2 часа
- скорост на нагриване 3⁰C/ min
- скорост на охлаждане свободно

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На Фиг.1 е представена дифрактограмата на мергела. В състава на мергела участват следните минерали: калцит (CaCO₃) с най-интензивен пик при d=3,02Å и по-малко интензивни отражения при d = 2,22 и d=2,48 Å ; кварц (β-SiO₂) с най-интензивен пик при d=3,33 Å и по-малко интензивни отражения при d=2,45 и d=4,46 Å. Установено е присъствието и на други минерали в по-малки количества: монтморилонит, мусковит и албит.



Фиг.1 Дифрактограма на мергел Мерата



Фиг.2.Дериватограма на мергел Попово

От дериватограмата на мергела (Фиг.2) се вижда, че при нагряване до 1000⁰С се регистрират няколко ендо- и екзоэффекти. Най-характерният ендоефект е при 770⁰С – свързан е с разлагането на CaCO₃ на CaO и CO₂. Намаляването на теглото е 18%, като най-силно е изразено при 780⁰С, температура близка до температурата на разлагане на CaCO₃. От ДТГ – кривата се вижда, че с най-голяма скорост теглото намаля при около 750⁰С. Регистрираната загуба на тегло съвпада с определената в химичния състав ЗН=17.82%.

С оглед използването на мергел от находище „Мерата“ за производство на клинкерни пътно-паважни изделия е изследвано влиянието на влажността на преспраха (5-10%) и пресовото налягане (10-100МПа) върху свойствата на изпечените образци.

Установено е, че с увеличаване влагосъдържанието на масата до 9% , се повишава привидната плътност (1,75kg/m³), а водопоглъщаемостта(19,7%) и привидната порестост (34,5%) намаляват. Мергел с влагосъдържание 10 mass.% е невъзможно да се пресува, поради силно полепване по стените на матрицата.

Зависимостта между приложеното налягане и параметрите, характеризиращи спичането на образците, е правопрпорционална. По-значително е влиянието на наляганята от 40-50МПа. Изчислената свиваемост за образците е 0,26-0,28% и се проявява ефекта на уплътняването при спичане. Налягане от 50МПа осигурява получаването на сурови заготовки с необходимата якост. Не се наблюдава препресуване на материала (разслояване). Повишаването на пресовото налягане два пъти (100МПа) не води до рязко подобряване на свойствата, а и от технологична гледна точка не е целесъобразно.

Изследвано е и влиянието на температурата върху спичането в интервал 900-1150⁰С. Пробните образци са с влагосъдържание 8 mass.% и са пресувани при налягане 50МПа. Получените данни са представени в Табл.3.

Таблица 3 Физикохимични характеристики на образците

T _{изп.} , ⁰ С	ρ _{пр.} .10 ⁻³ ,kg/m ³	ВП,%	П _{пр.} ,%	Свиваемост, %
900	1.78	17,4	31.0	0.23
950	1.79	17.2	30.9	0.79
1000	1.74	20.1	35.0	0.26
1050	1.77	18.8	33.4	0.53
1100	2.29	3,5	8.1	5.79

От Табл.3 се вижда, че при температура 1000⁰С се наблюдава слабо намаляване на привидната плътност и увеличаване на водопоглъщаемостта на образците. При 1050⁰С водопоглъщаемостта отново намалява и при 1100⁰С достига стойност 3.5%. Това се обяснява с процесите на декарбонизация, протичащи в

температурен интервал 950-1050⁰С, което води до образуване на развита порестост [6]. Присъствието на CaCO₃ понижава вискозитета на стъклофазата при спичане и води до тесен интервал на спичане, увеличаване на порестостта, поради отделяне на CO₂, което се потвърждава от резултатите от нашите изследвания.

За определяне фазовия състав на образци от чист мергел, същите са изпечени при температури 900, 1000 и 1050⁰. На дифрактограмите се регистрират дифракционни отражения на SiO₂ – d = 4.2; 3.33А⁰, анортит – d = 3,17; 2.94; 2.86; 2.5А⁰, геленит – d = 2.84А⁰. При температура 900⁰С се наблюдават интензивни отражения характерни за свободен кварц. Установено е наличие на анортит и геленит (който се преобразува в температурния интервал 950-1000⁰С). С повишаване на температурата на изпичане на опитните образци, количеството на свободния кварц намалява значително, като при 1050⁰С, това намаление е почти двойно. Количеството на анортита расте с повишаване на температурата. При 1050⁰С единствената фаза, съдържаща калций, е анортитът, което определя високата механична якост на изделията.

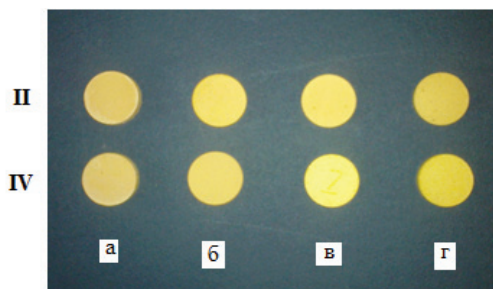
Свойствата на образци от състави I и III, изпечени при 1080⁰С за време 2 часа са представени в Табл.4.

На Фиг.3 е представена снимка на образците от състави II и IV с оцветяващи добавки от уранил нитрат, жълт керамичен оцветител.

От снимката на образците, Фиг.3 се вижда, че цветът на образците варира от охра до лимонено жълт, което е в резултат от температурата на изпичане и количеството оцветител. С повишаване на температурата цветът от охра се променя към жълт, като при 1100⁰С отново преминава в охра. Установява се ,че при изотермична задръжка от 17 часа, цветът е най-ярък. Изпичането на образците при по-ниска температура (1000⁰С) и по-продължителна задръжка (17 часа) води до по-добро уплътняване на материала и оттам до по-интензивна проява на цвета.

Табл. 4 Физикохимични и якостни характеристики на образците от състави I и III

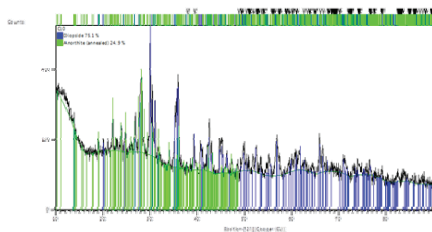
Показател/ Състав	I	III
Водопоглъщаемост, %	2,30	0,50
Привидна плътност.10 ³ , kg/m ³	1,87	2,19
Киселиноустойчивост,%	96,85	98,52
Якост на натиск, МРа	210	240
Изтриваемост, g/cm ²	0,78	0,66
Мразоустойчивост, от 18 до -25 ⁰ С	24	25
Цикли загуба на тегло	0,09	0,07



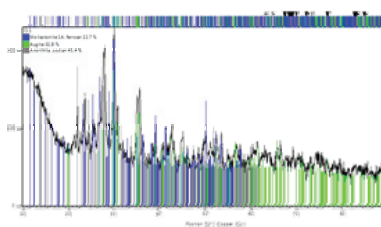
Фиг.3. Състави II и IV изпечени при:
а) 900⁰С – 1 час; б) 1000⁰С- 1 час; в) 1000⁰С – 17 часа; г) 1100⁰С – 1 час

Получената керамика е добре спечена, без напуквания, което се потвърждава от лома на изследвани образци от всички състави и режими на изпичане. Това потвърждава правилния избор на скорост на повишаване на температурата и време на изотермична задръжка.

Разработен е състав от мергел „Мерата“ , глина „Чучура“ и стъклено брашно, като образците изпечени при температура 1100⁰С- 3 часа са със цвят напълно идентичен с този на Унгарските жълти павета и има минерален състав близък до техния: анортит, диоксид и воластонит. Дифрактограмите на двата състава са представени на Фиг.4 и 5.



Фиг.4. Дифрактограма на образец оригинал



Фиг.5. Дифрактограма на наш образец

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На база мергел от находище „Мерата“ със и без добавки са получени качествени жълтооцветени клинкерни изделия. Установено е, че най-ефективен за постигане на лимонено жълт цвят е уранил нитрат - 5-10mass.%, а керамичният пигмент – 5-10 mass.% оцветява в охра. Съставите от мергел Мерата и глина Чучура след изпичане дават продукт с кристални фази и цвят идентични с тези на чужди фирми.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Илиев В., История на „Труд“ – Русе, Русе, 1993.
- [2] www.stroitel.elmedia.net
- [3] Hauk D., E.Hilker u.a., ZI – Jahrbuch 1990, Wiesbaden, Berlin, Bauverlag, 1990.

[4] Альперович И.А., Г.И.Божьева, В.А. Крюков, Внедрение технологии производства лицевого керамического кирпича объемного окрашивания, Строит. материалы, 1993,1.

[5] Альперович И.А., Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания, Строит. материалы, 1993,7.

[6] Kother W., Ziegeleitechnisches Jahrbuch -1982, Wiesbaden, Berlin, Bauverlag, 1982.

[7] www.de.wikipedia.org

[8] Radzewski O., Die Rohstoffe der Keramik, Springer-Verlag, 1968.

[9] Vollenschaar D., Wendehorst Baustoffkunde, Teubner, 2004.

За контакти:

Доц. д-р Снежана Корудерлиева, Катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикати”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас”, тел.: 056-858 262, e-mail:sneko@abv.bg

Докладът е рецензиран