

## Синтез и свойства на стъклокерамичен материал с участието на българит

Мариана Свирецова, Богдан Богданов

**Synthesis and properties of bulgarite-based glass-ceramic materials:** *Glass-ceramic materials were obtained through thermal treatment of glass. Natural rock and raw materials were used in the preparation of the batch.*

*The addition of the bulgarite from 25% to 40% in the starting batch results in coloring and changing of some physical and mechanical parameters of the synthesized glass-ceramic materials.*

*The obtained glass-ceramic materials have a marble-like effect and can be used as a wall-covering material in building.*

**Key words:** *Glass ceramics, Natural rock materials, Marble-like effect, Wall-covering materials.*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Използването на някои алкални гранити и сиенити в стъklarското производство е отдавна известно [1]. Широката им употреба е обусловена от факта, че се намаля внасянето на по-скъпо струващи материали в производството за сметка на съдържащите се в скалите алкални оксиди. Поради евтектичния състав на алкалните скали, образуван още при застиването на магмата, процесите на топене на стъклата протичат със значително по-голяма скорост, което води до повишаване на икономическата ефективност при стъклопроизводството [2].

През 1962 год. при геоложки проучвания северно от гр. Бургас (България), в района на гр. Българово са открити калиево-натриеви скали (българити), принадлежащи към групата на хедрумнитите.

Ф. Дипчиков синтезира петроситали на основата на българит, притежаващи много добра химична устойчивост, якост на натиск и термоустойчивост. Шихтата е стопена при 1500 °C за 2 h. Стъклата са термообработени в продължение на 4 h при 850-1050°C. В получените петроситали остатъчната стъклофаза е около 30 % [3, 4].

Изследвана е възможността за синтез на облицовъчна стъклокерамика чрез кристализация на стъклена фрита, получена от природни суровини като кварцов пясък, доломит и варовик. Полученият стъклокерамичен материал е на базата β-воластонит (CaO.SiO<sub>2</sub>) и диопсид (CaO.MgO.SiO<sub>2</sub>) и притежава атрактивна повърхност, подобна на тази на гранита [5, 6].

Получени са стъкла и стъклокерамични материали от системата CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> чрез използване на евтини и достъпни природни седиментни материали. Кристализацията на стъклата е иницизирана от добавката на TiO<sub>2</sub>. Основни кристални фази се явяват β - воластонит и диопсид [7].

Патентована е диопсидна стъклокерамика с черно-кафява гранитоподобна повърхност, която намира приложение в строителството [8].

Използвани са гетитови отпадъци от цинко-добивната промишленост, като основна суровина за получаване на петро-стъклокерамика в системата Na<sub>2</sub>O-CaO-ZnO-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [9].

Технологичният процес на получаване на стъклокерамични материали се състои в подготовка на шихтата, топене на стъклото и последващото му формуване, както при обикновеното стъклопроизводство. По-специфичното при стъклокерамиката е процеса на кристализация, която следва охлаждането и формуването на изделието [1].

Химически устойчива β-воластонитова стъклокерамика е получена от смес от отпадно флуорисцентно стъкло и CaCO<sub>3</sub>, стопена при 1300 °C за 1h. Стопилката е излята във вода, изсушена, натрушена и пресована във форма на диск. Получените образци са термообработени при 800, 900 и 1000 °C за 1 h [10, 11].

Целта на настоящата работа е използване на скалата българит и други природни суровини при синтеза на стъклокерамични материали. Чрез методите на ДТА, РФА и СЕМ е изследвана микроструктурата на българита и получените стъклокерамични материали. Изследвани са някои по-важни физико-химични свойства.

### ЕКСПЕРИМЕНТ

Българит от кариера Българово (България) е природна скала с полиминерален състав и дребно-зърнеста структура, използвана при синтеза на стъклокерамични материали. В Табл. 1 е показан съставът, определен чрез рентгено-флуорисцентен анализ, както на българита, така и на кварцов пясък и варовик, добавени към изходните шихти. За достигане на теоретичния състав (Табл. 2) са добавени също  $B_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$  и  $Sb_2O_3$ , като зародишен агент.

Таблица 1

Химичен състав на изходните суровини

Оксид	Българит	Варовик	Кварцов пясък
$SiO_2$	59.31	1.00	99.83
$Al_2O_3$	18.50	0.03	0.11
$CaO$	1.57	54.00	-
$Na_2O$	4.46	-	-
$K_2O$	8.14	-	-
$MgO$	1.26	1.50	-
$MnO$	0.15	0.01	-
$Fe_2O_3$	2.50	0.15	0.03
$FeO$	1.26	0.01	-
$TiO_2$	0.18	0.01	0.10
$P_2O_5$	0.20	-	-
Σ Н	1.80	43.29	-

Таблица 2

Химичен състав на изходните стъкла за стъклокерамични материали

Състав	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$MgO$	$Fe_2O_3$
G 1	57.81	6.85	16.54	2.93	1.95	0.77	0.66
G 2	57.43	6.90	16.58	2.90	2.20	0.80	0.82
G 3	56.28	7.00	16.38	2.86	2.83	0.92	0.95
G 4	56.32	7.06	16.23	2.86	3.11	1.00	1.00
Състав	$FeO$	$TiO_2$	$P_2O_5$	$B_2O_3$	$BaO$	$ZnO$	$Sb_2O_3$
G 1	0.30	0.22	0.04	0.98	3.92	6.37	0.49
G 2	0.37	0.25	0.05	0.97	3.90	6.35	0.49
G 3	0.42	0.28	0.07	0.96	3.85	6.25	0.48
G 4	0.48	0.30	0.08	0.95	3.82	6.20	0.48

Изходните суровини са смлени на сухо в топкава мелница. Получената шихта в количество 500 g е насипана в огнеупорен тигел и стопена при 1300 °C с изотермична задръжка от 2 h във високотемпературна пещ. Полученото стъкло е фритовано и изсушено. Фритата е натрошена и пресята, като фракцията между 2 и 10 mm се насипва в огнеупорна матрица (20x20x3cm) с разглобеями бордове. Според данните от ДТА, формата с фрита се подлага на двустадийна термообработка, като първият стадий е при 950 °C със изотермична задръжка от 30 min, а вторият при 1050 °C с изотермична задръжка от 60 min. Получените стъклокерамични материали са изрязани, шлифовани и полирани. На външен вид наподобяват природните мрамор и гранит.

Проведен е ДТА на прахообразни образци (200mg ± 1mg) с апарат Q - Мом (Budapest) до 1000 °C, скорост на нагриване 10 °C/min и  $Al_2O_3$ , като.

Микроструктурата на образците е изследвана чрез СЕМ (Tesla, Czechoslovakia) на предварително отчупен лом от образеца.

Видовете и количеството на кристалните фази в стъклокерамичните материали са установени чрез РФА (Siemens, D-500) на прахообразни образци чрез *CuKa* излъчване при 40 KV/30 mA (Фиг. 2, 5).

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

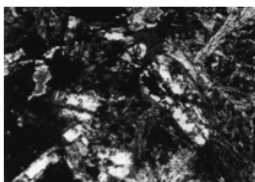
Петрографски описан българита е плътен тъмно-бежово-розов алкален трахит с размери на кристалите 20 – 150 nm. Цветът се дължи изключително на K-Na фелдшпат, който е богат на фино-диспергиран хематит.

Според микроскопското изследване (Фиг. 1) се вижда, че скалата е изградена от порфирна генерация и основна маса в съотношение 20:80 %. Порфирната генерация е представена от плагиоклаз и пироксен, като количествено преобладава плагиоклаза. Порфирният плагиоклаз образува, самостоятелни или групирани по няколко, удълженоплочести агрегати. По ъгъла на симетрично потъмнение тези агрегати отговарят на олигоклаз-албит.

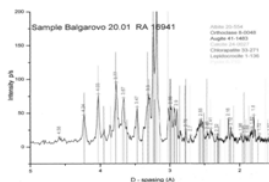
Пироксените в порфирната генерация са два. Единият е моноклинен, свеж, бледозелен до безцветен. По ъгъла на косо потъмнение се определя като диопсид-авгит. За другия се съди само по формата на прорезите (вероятно ромбичен). Акцесаорните минерали са представени от магнетит и апатит.

Основната маса е изградена от фин до тънковлакнест алкален фелдшпат, образуващ аксиолитови агрегати, както и от рудни кристали, образуващи дендритовидни агрегати. В пукнатините на основната маса (Фиг. 1) се наблюдават карбонат, зеолит (развити за сметка на неразкристализирало вулканско стъкло) и зеленикав минерал (вероятно от монтморилонитовата група).

Основните кристални фази на българита, идентифицирани по междуплоскостните разстояния и интензитетите на пиковите са: албит, ортоклаз, авгит, калцит, и др., като най-голямо е количеството на K - Na фелдшпат (Фиг. 2).



Фиг. 1. Микроскопска снимка на природната скала българит с порфирни включения от пироксен (1) и плагиоклаз (2); основна маса (3) с аксиолитови агрегати от K-Na фелдшпат



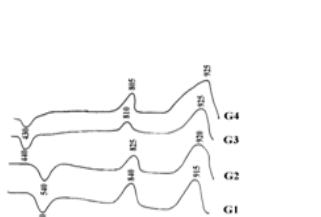
Фиг. 2. Дифрактограма на скалата българит

Получени са изходни стъкла (G1, G2, G3 and G4) за стъклокерамични материали (GC1, GC2, GC3 и GC4) с участие на 25, 30, 35 и 40% българит.

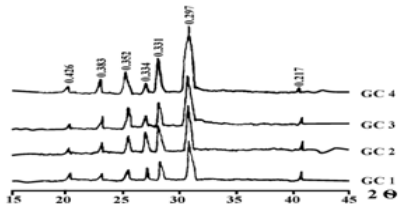
Фритоването на полученото стъкло има за цел увеличаване на специфичната му повърхност. С внасянето на  $Sb_2O_3$  в шихтата се инициира повърхностна кристализация на стъклото за постигане мрамороподобен ефект на стъклокерамиката.

На Фиг. 3 са показани DTA кривите, при които се наблюдават ендоефекти в интервала 429 – 551 °C и два екзоефекта, първият от които е в температурния интервал 804 - 841 °C, а вторият при 914 – 924 °C, на базата на което са определени кристализационните температури.

Получената мрамороподобна повърхност на стъклокерамиките, при последвалата кристализация на стъклена фрита, се дължи на остатъчна стъклофаза и наличието на игловидни кристали, ориентирани от повърхността към вътрешността на стъклото. Наблюдава се нарастване големината на кристалите от GC1 към GC4, което е свързано с увеличаване процентното съдържание на българит в тази посока. След полиране образците придобиват ярък блясък, който се дължи на  $TiO_2$ , внесен с изходните суровини, и отговорен за затапянето на стъклофазата по повърхността на стъклокерамиката.



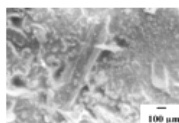
Фиг. 3. DTA кривите на стъклени фрити



Фиг. 4 Дифрактограма на стъклокерамични материали



a) GC1



b) GC4

Фиг. 5. СЕМ микрофотографии на стъклокерамични материали, синтезирани при 950°C за 30 min и при 1050°C за 60 min.

Цветът на стъклокерамиките се изменя от светлокафяв през зелено-кафяв до тъмнокафяв. Това оцветяване се дължи на наличието на  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ , които в литературата са известни, че оцветяват стъклото в зелено-кафявата гама.

Основна кристална фаза в стъклокерамичните материали се явява  $\beta$ -воластонит (0.297 – 0.331 – 0.352 – 0.383 – 0.217 nm), като количеството ѝ нараства с увеличаване количеството на българит – при състав GC1 - 68 %, при GC4 - 75 %. Едновременно с това количеството на кварца намаля (0.334 – 0.426). Наблюдава се нарастване средния размер на кристалите на воластонита от 150 на 250  $\mu m$  (Табл. 3, Фиг. 4 и 5).

При стъклокерамичните образци не се откриват кристални фази от изходните суровини, което показва, че при използвания метод на синтез се наблюдава процес на рекристализация, свързан с разрушаването на старите (албит, ортоклаз, авгит, калцит, хлорпатит и лепидокрокит) и образуване на нови кристални фази ( $\beta$ -воластонит, кварц, анортит, геленит и окерманит).

Вида, количеството и средния размер ( $d$ ,  $\mu m$ ) на основните кристални фази, установени чрез РФА, на българита и получените стъклокерамични материали са показани в Таблица 3.

Таблица 3

Вид, количество и среден размер ( $d$ ,  $\mu\text{m}$ ) на основните кристални фази в стъклокерамичните образци

образец	$d$ , $\mu\text{m}$ nm	$\beta$ -воластонит	кварц	цвет
GC1	150	62	20	светло-кафяв
GC2	180	72	15	кафяв
GC3	200	74	12	кафяв
GC4	250	75	10	тъмно-кафяв

На синтезираните стъклокерамични материали са определени някои по-важни технически параметри (Табл. 4). По метода на хидростатичното теглене е определена плътността на образци във вид на късове с размери 5-6 mm, по грисовия метод - химичната устойчивост, по метода на Викерс и апарат ПМТ-3 - микротвърдостта на образци с форма на плочка (20 x 20 mm) с полирани повърхности. Чрез използване на шлайф-полир апарат "Joke" е определена скоростта на шлифование на стъкло-керамиката.

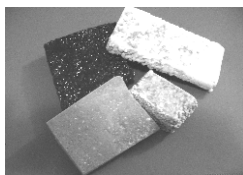
Таблица 4

Физикомеханични свойства на получените материали сравнени с природни

Образци	Плътност, $\text{kg/m}^3$	Микротвърдост, МПа	Скорост на шлифование, $10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$	Хим. устойчивост $\Delta\text{m}$ , %	
				NaOH	HCl
Мрамор	2600	1600	-	12.3	7.3
Гранит	2700	5000	-	10.3	9.5
GC1	2630	5500	9.2	3.3	0.9
GC2	2750	5700	8.5	3.5	1.0
GC3	2790	5750	8.1	3.0	0.9
GC4	2800	5900	7.3	3.5	1.0

Получените материали имат значително по-добри физико-механични параметри в сравнение с природните мрамор и гранит, особено по отношение на микротвърдост и химична устойчивост. Наблюдава се нарастване в стойностите на плътността и микротвърдостта паралелно с повишаване количеството на българит в синтезираните материали. При образец GC4 плътността достига стойност  $2800 \text{ kg/m}^3$  и най-вероятно се дължи на основната кристална фаза  $\beta$ -воластонит, която заема 75%.

Впечатление прави по-високата химична устойчивост на материалите на киселинни, отколкото на алкални реагенти. Поради факта, че киселинните дъждове стават все по-сериозен проблем, нараства необходимостта от разработване на нови материали с висока киселинна резистентност (каквито са синтезираните стъклокерамики) и насочено приложение в строителството и архитектурата.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доказана е възможността за синтез на стъклокерамични материали с участие на 25, 30, 35 и 40 % българит и други природни материали, чрез двустадийна кристализация на стъклена фрита. Основната кристална фаза в получените образци е  $\beta$ -воластонит. Стъклокерамичните материали имат кафяво-зелен цвят, атрактивна повърхност и отлични физикомеханични свойства, с което превъзхождат природните мрамор и гранит. Високата твърдост и киселинна устойчивост на стъклокерамиките предопределят приложението им в строителството и архитектурата, като облицовъчен материал.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Strand, Z. et al., Glass-ceramic materials, Amsterdam, Elsevier, 1986.
- [2] Fekeldgiev, G., A. Radkova, T. Kovatheva, Study in advance the possibility of obtaining sital materials from some low-cost natural raw, Building materials and silicate industry, Orig. Bulg., 1975, 7, 24-26.
- [3] Diphthikov, F., Petrositals on the base of flotacion waste products, Bulgarit and Limestone, Building materials and silicate industry, Orig. Bulg., 1978, 1, 22-24.
- [4] Diphthikov, F., Petrositals whit the participation of Bulgarit, Building materials and silicate industry, Orig. Bulg., 1978, 1, 24-28.
- [5] Abdel-Hameed, S. A. M., Development of wall-covering glass-ceramics from raw materials, Glass Sci. Technol., 2002, 75 (6), 290-293.
- [6] Abdel-Hameed, S. A. M., Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the  $\text{SiO}_2$ -CaO-MgO system from raw materials, Ceramic International, 2003, 29, 265-269.
- [7] Dilshat, B., U. Tuliaganov, J. Labrincha, M. J. Ribeiro, Glasses and glass-ceramics of the system CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  obtained from natural sedimentary raw materials, Glass Sci. Technol., 2002, 75 (6), 275-279.
- [8] Bulg. Patent № 50879, 13 July, 1994.
- [9] Romero, M., J. Ma. Rincón, Surface and bulk crystalization of glass-ceramic in the  $\text{NaO}_2$ -CaO-ZnO-PbO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system derived from a goethite waste, J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82 (5), 1313-1317.
- [10] Yeon-Hum Yon, Chung-Han Yoon, Yun-Ho Kim, Chi-Kyoon Kim, Sang-Bok Kim, Jeong-Tae Kwon, Bo-An Kang, Kyu-Seog Hwang, Glass-ceramics prepared by waste fluorescent glass, Ceramic International, 2002, 28 (5), 503-505.
- [11] Byung-Hoon, Kim, Bo-An Kang, Yeon-Hum Yon, Kyu-Seog Hwang, Chemical durability of  $\beta$ -wollastonite - reinforced glass-ceramics prepared from waste fluorescent glass and calcium carbonate, Material Science-Pol., 2004, 22 (2), 83-91.

## За контакти:

доц. д-р Богдан Илиев Богданов - Университет "Проф. д-р Асен Златаров"- Бургас 8010, Факултет по Технически науки, катедра "Технология на неорганичните вещества и силикатите", тел. 056/ 858 297, e-mail: [bogdanov\\_b@abv.bg](mailto:bogdanov_b@abv.bg)

инж. хим. Мариана Славова Свирцова - докторант, Университет "Проф. д-р Асен Златаров"- Бургас 8010, Факултет по Технически науки, катедра "Технология на неорганичните вещества и силикатите", тел. 056/ 858 291, e-mail: [sviretcova\\_76@abv.bg](mailto:sviretcova_76@abv.bg)

**Докладът е рецензиран**