

ОБЗОРЫ

УДК 666.364

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАВНЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ****Шишакина О.А., Паламарчук А.А.***Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир,
e-mail: olya.shishakina@mail.ru*

Керамические материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Бурно развивающиеся авиакосмическая, строительная и другие отрасли требуют создания инновационных материалов с улучшенными характеристиками. Для регулирования и модификации свойств и структуры керамических материалов используются различные добавки. Одними из наиболее важных добавок являются плавни, значительно облегчающие производство и улучшающие характеристики готовых изделий. Другое название плавней – флюсы. В отличие от металлургии, где основное назначение флюсов заключается в защите металла от окисления, при производстве керамики использование плавней преследует цель образования расплава с относительно низкой температурой плавления, что способствует снижению температуры обжига и жидкофазного спекания готовых изделий. Добавка плавней увеличивает содержание стекловидной фазы, что приводит к возрастанию плотности керамических изделий. Однако большая доля стекловидной фазы снижает термостойкость и ударную вязкость, что необходимо учитывать при подборе состава шихты. При производстве керамических изделий в качестве плавней наиболее активно применяются полевые шпаты и карбонаты щелочноземельных металлов. Реже применяются перлиты, тальк и пирофиллит. Выбор подходящего плавня во многом зависит от назначения изделий. Например, для художественной керамики лучше всего подходят полевые шпаты, а при производстве легкоплавких глазурей лучше использовать перлиты.

Ключевые слова: плавни, керамика, жидкофазное спекание, полевой шпат, пегматит, известняк, доломит

APPLICATION SMOOTH IN THE PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS**Shishakina O.A., Palamarchuk A.A.***Vladimir State University A.G and N.G. Stoletovs, Vladimir, e-mail: olya.shishakina@mail.ru*

Ceramic materials are widely used in various industries. Rapidly developing aerospace, construction and other industries require the creation of innovative materials with improved performance. Various additives are used to regulate and modify the properties and structure of ceramic materials. One of the most important additives are Plavni, greatly facilitating the production and improving the characteristics of finished products. Another name for marshes – fluxes. In contrast to metallurgy, where the main purpose of the fluxes is to protect the metal from oxidation, in the production of ceramics, the use of smoother pursues the goal of forming a melt with a relatively low melting point, which helps to reduce the firing temperature and liquid-phase sintering of finished products. The additive gradually increases the content of the vitreous phase, which leads to an increase in the density of ceramic products. However, a large proportion of the vitreous phase reduces heat resistance and toughness, which must be considered when selecting the composition of the charge. Field spars and carbonates of alkaline earth metals are most actively used as smooth ones. In the production of ceramic products, feldspar and carbonates of alkaline earth metals are most actively used as melts. Less commonly used perlite, talc and pyrophyllite. The choice of a suitable melt largely depends on the purpose of the products. For example, for artistic ceramics feldspar is best suited, and in the production of fusible glazes it is better to use perlite.

Keywords: fluxes, ceramics, liquid phase sintering, feldspar, pegmatite, limestone, dolomite

Плавни применяются в различных областях промышленности. В металлургии плавни применяются для снижения температуры плавления руды и отделения металла от шлака. При пайке и сварке металлов плавни используют для уменьшения окисления поверхности металлов, что значительно улучшает качество шва. В стекольном производстве флюсы используют при производстве витражей. В данной статье рассмотрено применение плавней в производстве керамики.

В керамике плавни – это материалы, взаимодействующие при обжиге с глинистыми минералами с получением легкоплавких соединений, образующих расплав. Применение этих материалов позволяет понизить температуру обжига, предотвратить дефор-

мацию изделия, улучшить спекаемость, повысить прочность и плотность изделия, уменьшить водопоглощение до 1–5% [1].

При увеличении доли плавней в составе керамической массы возрастает содержание стекловидной фазы, но уменьшается термическая стойкость и механическая прочность, особенно на удар. Наличие стекловидной фазы способствует жидкофазному спеканию, т.е. такому спеканию многокомпонентного порошкового тела, при котором один или несколько его компонентов расплавляются с образованием жидкой фазы. Появление жидкой фазы за счёт расплавления материала с самой низкой температурой плавления в смеси способствует связыванию отдельных компонентов в единый композитный материал. Но это возможно

только при хорошей смачиваемости частиц жидкой фазой. В противном случае жидкая фаза будет замедлять процесс спекания [2].

При производстве керамических материалов плавни принято разделять на две большие группы: флюсующие, которые имеют низкую температуру плавления, а также вещества, имеющие высокую температуру плавления, но при обжиге с другими компонентами массы дающие легкоплавкие соединения. К первой группе плавней относят полевые шпаты, пегматиты и нефелиновые сиениты, а ко второй группе – мел, доломит и тальк [3].

Целью данной работы являлось составление обзора основных материалов, используемых в керамическом производстве в качестве плавней, с рассмотрением их природы, характеристик, особенностей и областей применения.

Полевошпатовые плавни

Полевые шпаты – часто встречающиеся в природе минералы, представляющие собой алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, к которым относятся ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и др. [4].

Добавка полевых шпатов в состав керамики используется для получения стекловидной фазы, которая существенно влияет на свойства получаемого материала. В частности, при увеличении доли стекловидной фазы возрастает прочность материала при обжиге, значительно снижается вероятность деформации и растрескивания готового изделия. Также стекловидная фаза растворяет в себе другие компоненты керамической массы и может способствовать образованию новых кристаллических фаз из расплава.

Причиной активного применения полевых шпатов в качестве плавней является относительно низкая температура плавления, равная 1200 °С. При расплавлении полевой шпат становится вязкой стеклообразной массой – полевошпатовым стеклом, которое заполняет пустое пространство между компонентами керамической массы, тем самым склеивая их и образуя при охлаждении с ними монолитную массу [5].

Действие полевых шпатов в качестве флюсов в керамике начинается с 900 °С. При дальнейшем увеличении температуры вначале происходит растворение метакаолина, а затем кварца. Вместе с этим протекает растворение части кварцевых и глинистых зёрен керамики в стеклообразной массе с образованием муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [6, 7].

Запасы пригодных к использованию полевых шпатов сравнительно невелики. Чи-

стые, не загрязненные примесями полевые шпаты обычно встречаются в пегматитовых жилах. Пегматитовые жилы встречаются достаточно редко, соответственно, и полевые шпаты чаще встречаются не в чистом виде, а в смесях с другими минералами, например магнетитом.

Принято выделять три различных группы полевых шпатов, исходя из их минералогического состава. К первой группе относятся ортоклазы (натриево-калиевые полевые шпаты), ко второй – плагиоклазы – альбит и анортит, представляющие собой натриево-кальциевые полевые шпаты, а к третьей – гиалофаны (калиево-бариевые полевые шпаты). Также существуют, хоть и значительно менее распространены, сподумен (литиевый полевой шпат $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) и целезиан (бариевой полевой шпат $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) [8].

Калиевый полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ существует в природе в двух разновидностях – микроклин и ортоклаз, имеющих различные кристаллографические свойства, но одинаковый химический состав. Соответственно в зависимости от разновидности и примесей может иметь различную окраску от чистого белого до бордового цвета и плотность 2,56–2,58 г/см³. Температура плавления также варьируется в диапазоне 1130–1450 °С. Добавка калиевого полевого шпата придаёт расплаву очень высокую вязкость, что существенно увеличивает устойчивость керамических изделий к резким перепадам температур.

Натриевый полевой шпат $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (альбит) представляет собой минерал с плотностью 2,62 г/см³. Цвет чистого альбита – белый, но примеси могут окрашивать его в серый, жёлтый и другие цвета. Температура плавления альбита находится в интервале 1120–1250 °С [9].

При производстве твёрдого фарфора наиболее качественные изделия получают при применении натриево-калиевых полевых шпатов в качестве флюсов. При этом важно, чтобы в составе таких полевых шпатов соотношение K_2O / Na_2O было больше 2. Это обеспечивает сравнительно низкую температуру плавления и достаточно большой интервал температур между спеканием и плавлением.

Кальциевый полевой шпат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – анортит, имеет плотность 2,76 г/см³ и температуру плавления между 1250 °С и 1550 °С. Цвет анортита преимущественно жёлтый, но может меняться из-за наличия примесей. Увеличение количества оксида кальция в составе плавня ухудшает светопропускание расплава. Из-за этого не рекомендуется использовать анортит в количестве больше 20 % [10].

Смесь кальциевых и натриевых полевых шпатов образует плагиоклазы различных оттенков белого и розового цветов. Принято разделять плагиоклазы на 3 группы: кислые (менее 30% анортита), средние (от 30 до 60% анортита) и основные (более 60% анортита). Плагиоклазы в качестве плавней применяются реже из-за узкого интервала между спеканием и плавлением и более высокой температуры плавления по сравнению с ортоклазами.

Пегматиты представляют собой проросшие кварцем полевые шпаты. В виду ограниченных запасов чистых полевых шпатов пегматиты используют в качестве их замены при изготовлении тонкой керамики. В составе пегматитов содержатся около 60–70% полевых шпатов, 25–30% кварца, а также слюда и примеси других минералов.

Пегматиты не имеют постоянного минералогического состава, впрочем как и постоянного состава по размеру зерна, что необходимо учитывать при расчёте шихты. Несмотря на это, температура плавления колеблется в достаточно узком интервале 1230–1300 °С [11].

Нефелиновый сиенит – щелочная порода, которая состоит из нефелина ($K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$), полевых шпатов и примесей слюды, оксидов железа и др. Может применяться в качестве замены пегматитов. Однако для применения в составе тонкой керамики нефелиновый сиенит необходимо обогащать, так как значительное количество оксидов железа в составе отрицательно влияет на внешний вид изделия. Без обогащения нефелиновый сиенит может использоваться для производства каменного товара, фасадных и метлахских плиток [12].

Карбонатные плавни

В сухие керамические смеси для улучшения их технологических свойств вводят карбонатные материалы, которые могут играть роль как заполнителей, так и наполнителей. В группу карбонатных плавней входят известняки, мергели и доломиты [13].

При производстве керамических масс для художественной керамики активно используются карбонаты щелочноземельных металлов – кальция и магния. Карбонат кальция – $CaCO_3$ – в природе встречается в виде мела, мрамора и известняка; карбонат магния – $MgCO_3$ – в виде магнезита и двойной карбонат кальция и магния – $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – встречается в виде доломита. Сами по себе эти карбонаты не проявляют свойства плавней. Но оксиды кальция CaO и магния MgO , которые образуются после разложения карбонатов при температуре 800–1000 °С, способны вза-

имодействовать с другими компонентами керамической массы. В результате такого взаимодействия образуются легкоплавкие соединения, выполняющие функции плавней: уменьшение температуры спекания и огнеупорности [6, 14]. Однако снижается и температурный интервал спекания керамической массы, что увеличивает вероятность возникновения пузырей и деформации изделий во время обжига даже при незначительном повышении времени или температуры обжига.

Рассмотрим наиболее широко применяемые в качестве плавней карбонатные материалы [15]:

Известняк – осадочная горная порода, основным минералом которой является кальцит $CaCO_3$ (56% CaO и 44% CO_2). Присутствие известняка в глинистых массах снижает температуру спекания, однако при этом уменьшается интервал спекания, что существенно затрудняет обжиг и увеличивает опасность деформации изделий. Из карбонатов кальция в состав керамических масс обычно вводят мел, так как он выгодно отличается от других известняков мягкостью (твёрдость по шкале Мооса равна 1), тонкозернистостью и землистым изломом.

Мрамор – кристаллическая горная порода, состоящая преимущественно из кристаллов кальцита и доломита. Также в виде примесей в нем присутствуют кварц, полевой шпат, рутил и др. Мрамор относится к известнякам химического происхождения. Применяется при изготовлении мягкого фарфора и глазури для твёрдого фарфора в качестве флюса.

Магнезит – кристаллическая горная порода, встречающаяся в природе в аморфном и кристаллическом виде. Магнезит является менее распространенной породой, чем известняк. Достаточно часто магнезит встречается в смеси с доломитом. Магнезиты используют в качестве плавней для производства тонких фарфоровых изделий с повышенной белизной и глазурью.

Доломит – осадочная карбонатная горная порода, которая в природе может встречаться как в виде крупно-, средне- и тонкозернистой твердой кристаллической породы, так и в виде более мягкой породы, называемой опокой. Цвет доломита светлосерый, иногда с желтоватым оттенком; твёрдость по шкале Мооса составляет 3,5–4,0. В доломите могут присутствовать в качестве примесей кальцит, магнезит, карбонаты железа, марганца и др. Доломит является значительно более эффективным плавнем, чем $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в отдельности. Так же как и магнезит, доломит способствует снижению вязкости стеклофазы, что благоприятно

является выходу пузырей и улучшает качество готовых изделий [16].

Прочие плавни

Перечисленные выше материалы хоть и используются в качестве плавней, однако обладают определёнными недостатками. Кроме того, полевые шпаты, которые являются универсальными плавнями в технологии тонкой керамики, в производстве глазурей и эмалей, весьма ограничены по своим запасам [17]. Поэтому в научных разработках и в промышленном производстве продолжают поиски альтернативных материалов, которые можно использовать как плавни. В настоящее время в качестве плавней в керамическом производстве также используют:

Перлиты – породы вулканического происхождения, состоящие преимущественно из оксидов кремния, алюминия и щелочных металлов. Содержание оксидов железа и кальция снижает белизну и прозрачность готовых изделий, поэтому перлиты не так давно применяются в качестве плавней. Температура размягчения перлитов около 1040–1070°C. Помимо производства керамических изделий перлиты применяют при изготовлении легкоплавких глазурей и в строительстве.

Тальк – гидросиликат магнезия с формулой $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляющий собой мягкий материал (твёрдость по шкале Мооса равна 1), который может содержать примеси оксидов алюминия, железа и кальция. Чистый тальк без примесей имеет белый цвет. Наличие в составе оксида железа в виде FeO окрашивает тальк в зелёный цвет. Присутствие оксида железа в виде Fe_2O_3 – в бурый цвет. Добавление талька в керамическую массу увеличивает её устойчивость к изменению температуры, образуя расплав с глинистыми материалами. Его используют главным образом для изготовления тонкокаменных масс [18, 19].

Пиррофиллит является мягким материалом, имеющим химический состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По своим характеристикам он похож на тальк. Используется при изготовлении художественной керамики. Благодаря низкой твёрдости из него можно при помощи механической обработки получать изделия, которые после обжига сохраняют свою форму, размеры и приобретают значительную механическую прочность [20].

Гусевский камень (вторичный кварцит) – твёрдая порода, имеющая в своём составе кварц (50–60%), каолинит (20–30%), гидрослюда (до 6–10%) и различные примеси. После обогащения вторичный кварцит может служить сырьём для производства

фарфоровых изделий высокого качества, имеющих повышенную белизну (до 80%) и просвечиваемость [21].

Борная кислота H_3BO_3 представляет собой белое кристаллическое вещество слоистой структуры и относится к слабым кислотам. Является легкоплавким соединением с температурой плавления 170,9°C, позволяет значительно понизить температуру жидкофазного спекания и повысить количество стекловидной фазы [22–24]. В сочетании с веществами, способными образовывать стекловидную фазу, борная кислота позволяет получить эффект самоглазурования поверхности изделий, существенно повысить прочность и морозостойкость, снизить водопоглощение изделий [25, 26], а также позволяет повысить их кислотоупорность и термостойкость [27, 28].

Заключение

Таким образом, активное применение плавней при производстве керамических материалов позволяет значительно улучшить их свойства и обеспечивает возможность получения материалов с заданными характеристиками. Использование плавней приводит к увеличению плотности керамических изделий, улучшает устойчивость изделий при обжиге, повышает просвечиваемость изделий за счёт создания легкоплавкой фазы. Плавни являются обязательным компонентом эмалей и глазурей. Без применения плавней было бы невозможно создание высококачественных изделий из фарфора. Плавни позволяют повысить эксплуатационные свойства и трещиностойкость строительной керамики на основе сырьевых материалов низкого качества. Учитывая всё возрастающие объёмы производства керамических изделий, можно предположить существенное увеличение количества применяемых плавней и расширение ассортимента сырья, используемого в этом качестве.

Список литературы

1. Mecif A., Soro J., Harabi A., Bonnet J.P. Preparation of mullite-and zircon-based ceramics using kaolinite and zirconium oxide: a sintering stud. J. Am. Ceram. Soc. 93, 5 (2010) P. 1306–1312.
2. Жидкофазное спекание [Электронный ресурс]. URL: https://studbooks.net/1892552/tovarovedenie/zhidkofaznoe_spekanie (дата обращения: 11.09.2019).
3. Салахов А.М. Современные керамические материалы; Министерство образования и науки РФ, Казанский федеральный университет. Казань: КФУ, 2016. 407 с.
4. Флюсоующиеся добавки (плавни) [Электронный ресурс]. URL: <https://poznayka.org/s83439t1.html> (дата обращения: 11.09.2019).
5. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Беларус. навука, 2013. 385 с.

6. Шахова В.Н., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Получение облицовочной керамики с использованием несортированного боя тарных стекол // Экология и промышленность России. 2019. № 2. С. 36–41.
7. Августиник А.И. Керамика. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Стройиздат (Ленингр. отд-ние), 1975. 592 с.
8. Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Получение термостойких керамических материалов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 11–12. С. 50–60.
9. Сырьевые материалы для производства керамики [Электронный ресурс]. URL: <https://investobserver.info/syryevye-materialy-dlya-proizvodstva-keramiki/> (дата обращения: 11.09.2019).
10. Дятлова Е.М., Климош Ю.А. Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч. 1: тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 09 «Технология тонкой функциональной и строительной керамики». Минск: БГТУ, 2014. 224 с.
11. Горбачёв Б.Ф., Красникова Е.В. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 6–17.
12. Кара-Сал Б.К., Сат Д.Х., Серен Ш.В., Монгуш Д.С. Стеновая керамика из нетрадиционных сырьевых материалов // Строительные материалы. 2016. № 4. С. 33–36.
13. Карбонатные материалы [Электронный ресурс]. URL: https://studref.com/524778/stroitelstvo/karbonatnye_materialy (дата обращения: 11.09.2019).
14. Мустафин Н.Р., Ашмарин Г.Д. Клинкерная керамика на основе кремнеземистого сырья и техногенных отходов // Строительные материалы. 2006. № 1. С. 32–33.
15. Dondi M. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. J. Eur. Ceram. Soc. 25, 4 (2005) 357–365.
16. Непластичные материалы и добавки [Электронный ресурс]. URL: <https://helpiks.org/9-50417.html> (дата обращения: 11.09.2019).
17. Плавни: полевые шпаты и пегматиты [Электронный ресурс]. URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/keramika/farfor/plavni.shtml> (дата обращения: 14.08.2019).
18. Котляр В.Д., Терехина Ю.В., Котляр А.В. Особенности свойств, применение и требования к клинкерному кирпичу // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 72–74.
19. Иманов Г.М., Косов В.С., Смирнов Г.В. Производство художественной керамики: Учеб. для сред. ПТУ. М.: Высш. шк., 1985. 223 с.
20. Захаров А.И. Основы технологии керамики: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. 79 с.
21. Плавни [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ngpedia.ru/id257782p3.html> (дата обращения: 11.09.2019).
22. Перовская К.А., Петрина Д.Е., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Применение полимерных отходов для повышения энергоэффективности стеновой керамики // Экология промышленного производства. 2019. № 1. С. 7–11.
23. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44–47.
24. Марьин В.К., Кузнецов Ю.С., Новокрещенова С.Ю. Опыт утилизации промышленных отходов в Пензенской области // Экология и промышленность России. 2005. № 5. С. 28–33.
25. Шахова В.Н., Березовская А.В., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П. Разработка облицовочного керамического материала с эффектом самоглазурования на основе малопластичной глины // Стекло и керамика. 2019. № 1. С. 13–18.
26. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка энергоэффективной облицовочной керамики на основе местного сырья и стекольного боя // Экология промышленного производства. 2019. № 3. С. 22–26.
27. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Использование отходов, содержащих тяжелые металлы, для получения кислотоупорной керамики с эффектом самоглазурования // Экология промышленного производства. 2018. № 2. С. 2–6.
28. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка состава шихты для получения термостойкой керамики // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 10. С. 126–130.