

ВИКОРИСТАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ТОБЕРМОРИТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМІЧНИХ ПЛИТОК

© Боровець З. І., Пона М. Г., Шулипа О. В., Солоха І. В., 2018

Досліджено вплив додатка гідросилікату кальцію у формі синтетичного тобермориту на спікання мас у системі “глина–тоберморит”. Встановлено характер зміни водопоглинання, вогневого зсідання та міцності випалених зразків залежно від режимних параметрів технологічного процесу. На основі аналізу зміни структурної в’язкості під час нагрівання дослідних мас, диференційно-термічного та рентгенофазового методів аналізу виявлено взаємозв’язок фізико-хімічних процесів формування керамічного черепка із вмістом тоберморитового додатка. Отримані результати є основою для використання їх у технології виробництва керамічних плиток.

Ключові слова: гідросилікати кальцію, тобермориту, воластоніт, анортит, керамічні плитки, швидкісний випал.

Z. I. Borovets, M. G. Pona, O. V. Shulypa, I. V. Solokha

THE USAGE OF SYNTHETIC TOBERMORYTE IN THE TECHNOLOGY OF CERAMIC TILES PRODUCTION

© Borovets Z. I., Pona M. G., Shulypa O. V., Solokha I. V., 2018

The influence of admixtures of calcium hydrosilicates in the form of synthetic tobermoryte on the sintering of masses in the system of “clay–tobermoryte” was investigated. It was established that the following features: water absorption change, fire combustion and the strength change of burned samples depending on the regime parameters of the technological process. Based on the analysis of the change of structural viscosity during the heating of the experimental masses, the differential thermal and X-ray diffraction analysis methods, the interrelation of the physico-chemical processes of the formation of a ceramic pot with the content of the tobemorite admixtures was revealed. **Keywords:** calcium hydrosilicates, tobermoryte, wollastonite, anorthite, ceramic tiles, high-speed firing

Key words: calcium hydrosilicates, tobermorite, volostonite, anorthite, ceramic tiles, high-speed burning.

Постановка проблеми. Експлуатаційна надійність керамічних плиток, які традиційно отримують на потоково-конвеєрних лініях за швидкісними режимами випалу, першочергово визначається співвідношенням у структурі кераміки новоутвореної кристалічної та аморфної складових. Особливістю швидкісного випалу є обмеження щодо максимальних температур та їх короткочасна дія, що істотно звужує можливості повноти перебігу кристалізаційних процесів у глиняних системах. Зокрема, це унеможливорює утворення під час випалу необхідної кількості муліту, якому традиційно відводиться визначальна роль у досягненні високих експлуатаційних показників кераміки.

У керамічному виробництві одним зі способів вирішення цієї проблеми є введення до складу сировинних мас кристалічних матеріалів, серед яких перевагу надають силікату кальцію у формі β -воластоніту. Проте використання воластоніту як сировинного компонента керамічних мас обмежується відсутністю в Україні його промислових родовищ та високою вартістю імпортованої воластонітової сировини, що актуалізує завдання розроблення ефективних та енергоощадних способів отримання штучного воластоніту.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні використовується технологія отримання штучного воластоніту твердофазовим спіканням суміші кварцового піску та карбонату кальцію. Цей спосіб характеризується високими питомими енергозатратами через необхідність дотримання довготривалого та високотемпературного випалу. Також вказана технологія не забезпечує максимально повної взаємодії вихідних матеріалів. Водночас розроблена ефективна двостадійна технологія синтезу воластоніту, яка полягає у гідротермальній обробці суміші аморфного кремнезему і вапна з утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію у формі тобермориту та подальшому випалі за температур, на 150–200 °С нижчих порівняно з відомим способом [1–3].

Водночас дослідженнями процесів фазоутворень під час термооброблення системи “глина–тоберморит” підтверджено гіпотезу про утворення воластоніту з тобермориту безпосередньо в ході спікання маси [4]. Отримані результати становлять як науковий, так і практичний інтерес для технології виробництва керамічних плиток.

Мета роботи. Дослідити вплив синтетичного тобермориту на спікання та експлуатаційні параметри керамічних плиток швидкісного випалу.

Результати досліджень та їх обговорення. Вичерпання запасів високоякісних біловипальних важкотопких глин ставить перед керамічною галуззю України актуальне завдання заміни їх місцевими легкотопкими глинами. Враховуючи специфіку плиткового виробництва, для цього придатні полімінеральні напівкислі глини, що характеризуються високим вмістом забарвлювальних оксидів. Також глинисті породи такого типу, як правило, містять велику кількість домішок природного кварцу і належать до глин, що під час випалу до 1100 °С не спікаються. Типовим представником такої глинистої сировини є глиниста порода Іванцівського родовища Закарпатської області, на основі якої досліджено спікання мас у системі “глина–тоберморит”.

Для виявлення впливу гідросилікату кальцію у складі глиняних мас на комплекс фізико-механічних показників керамічного черепка приготовано дослідні склади на основі іванцівської глини із вмістом 10, 20, 30 та 40 % тобермориту. Синтез зазначеного гідросилікату кальцію здійснювали методом гідротермальної обробки суміші аморфного кремнезему та вапна за методикою [1, 5]. Тоберморитовмісні маси готували в лабораторних умовах за традиційною для керамічних плиток технологією. Отриманий прес-порошок висушували до вологості 6–7 %, потім з нього пресували зразки за питомого тиску 25 МПа. Після сушіння приготівані зразки випалювали в лабораторній електричній печі за максимальних температур 1000 °С, 1050 °С та 1100 °С, які характеризують робочий інтервал випалу керамічних плиток різного призначення. Результати випробувань випалених зразків подано на рис. 1–6.

Аналізом результатів досліджень зміни водопоглинання випалених плиток виявлено гальмування додатком тобермориту процесів спікання глиняних мас (рис. 1). Водопоглинання черепка під час випалу за вибраними режимами з максимальною температурою 1000 °С, 1050 °С та 1100 °С є тим вищим, чим більший вміст тобермориту в масі.

Високий ступінь поризації дослідних зразків внаслідок введення в масу гідросилікату кальцію, згідно з даними диференційно-термічного аналізу (рис. 2), зумовлений його розкладом в інтервалі температур 100–800 °С та втратою маси 14 % за рахунок виділення хімічно зв’язаної води. Очевидно, що за відсутності у складі мас топників термооброблення зразків цієї сировинної системи в інтервалі 1000–1100 °С недостатньо для спікання черепка до значень водопоглинання, необхідних для плиток для внутрішнього облицювання стін.

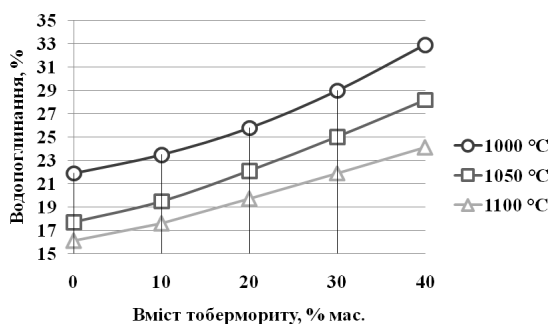


Рис. 1. Вплив вмісту тобермориту на водопоглинання випалених зразків на основі іванцівської глини

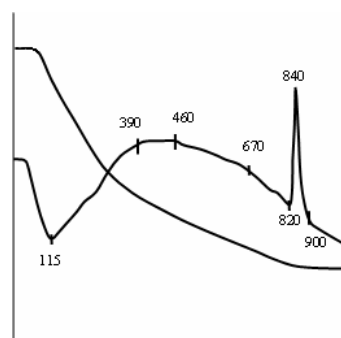


Рис. 2. Термограма синтетичного тобермориту

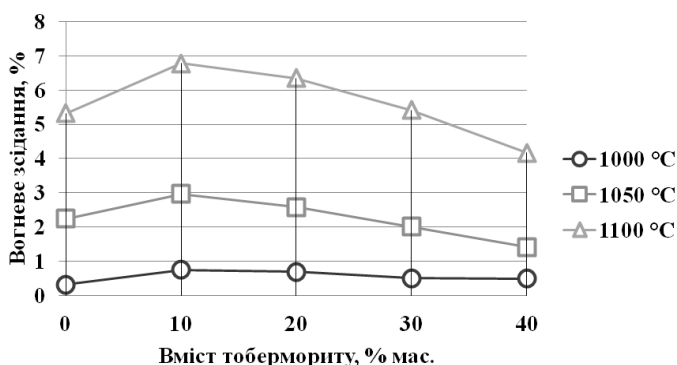


Рис. 3. Вплив вмісту тобермориту на вогневе зсідання випалених зразків на основі іванцівської глини

Введення до складу глиняних мас додатка тобермориту виявляє неоднозначний вплив на зміну вогневого зсідання зразків системи “глина–тоберморит” (рис. 3), який частково корелює з характером кривих спікання. У результаті випалу з введенням 10 % тобермориту відбувається збільшення вогневого зсідання відповідно з 0,33 до 0,76 % – для 1000 °C, з 2,25 до 2,97 % – для 1050 °C, з 5,32 до 6,78 % – для 1100 °C. Очевидно, це можна пояснити тим, що внаслідок розкладу тобермориту вивільняється певна частина вільного оксиду кальцію, який, взаємодіючи з аморфізованими залишками глинистих мінералів, утворює певну кількість рідкої фази, що сприяє початку рідкофазового спікання маси. Проте подальше збільшення додатка тобермориту до 40 % призводить в усіх трьох випадках до монотонного зменшення вогневого зсідання, яке досягає мінімального значення за найвищого вмісту гідросилікату кальцію. Зі збільшенням максимальної температури термообробки значно зростає різниця між максимальним та мінімальним значеннями вогневого зсідання. Очевидно, зменшення величини вогневого зсідання зразків із вмістом тобермориту 20 % і більше можна пояснити зростанням ролі кристалізаційних процесів у формуванні структури керамічного черепка.

Виявлені закономірності структуроутворення глиняно-тоберморитових мас при випалі, найімовірніше, зумовлені особливостями морфології додатка вихідного гідросилікату кальцію і її трансформацією в ході випалу. За результатами електронно-мікроскопічних досліджень [3] синтезований тоберморит представлений вузькогачастими, рідше голкоподібними кристалами, а також типовими для низькоосновних гідросилікатів кристалами пластинчастого габітусу. Такий тип будови тоберморитового додатка зумовлює формування кристалічної матриці глиняної системи, яка утруднює ущільнення матеріалу під час випалу. В ході нагрівання вище за 840 °C відбувається перекристалізація тоберморитової фази у воластоніт, який представлений окремими конгломератами із взаємно переплетених голчато-стовпчастих кристалів. Поряд з цим, за даними рентгенофазового аналізу (рис. 4), відбувається часткова взаємодія введеного додатка тобермориту

з аморфізованою глинистою складовою маси з утворенням анортиту. Кристалізація анортиту, істинна густина якого ($\rho = 2,76 \text{ г/см}^3$) менша за густину воластоніту ($\rho = 2,92 \text{ г/см}^3$), є також одним із чинників збільшення об'єму кристалічних новоутворень і, як наслідок, зменшення вогневого зсідання маси. Зазначені кристалізаційні процеси є передумовою суттєвого зниження вологісного розширення черепка, що особливо актуально для плиток швидкісного випалу.

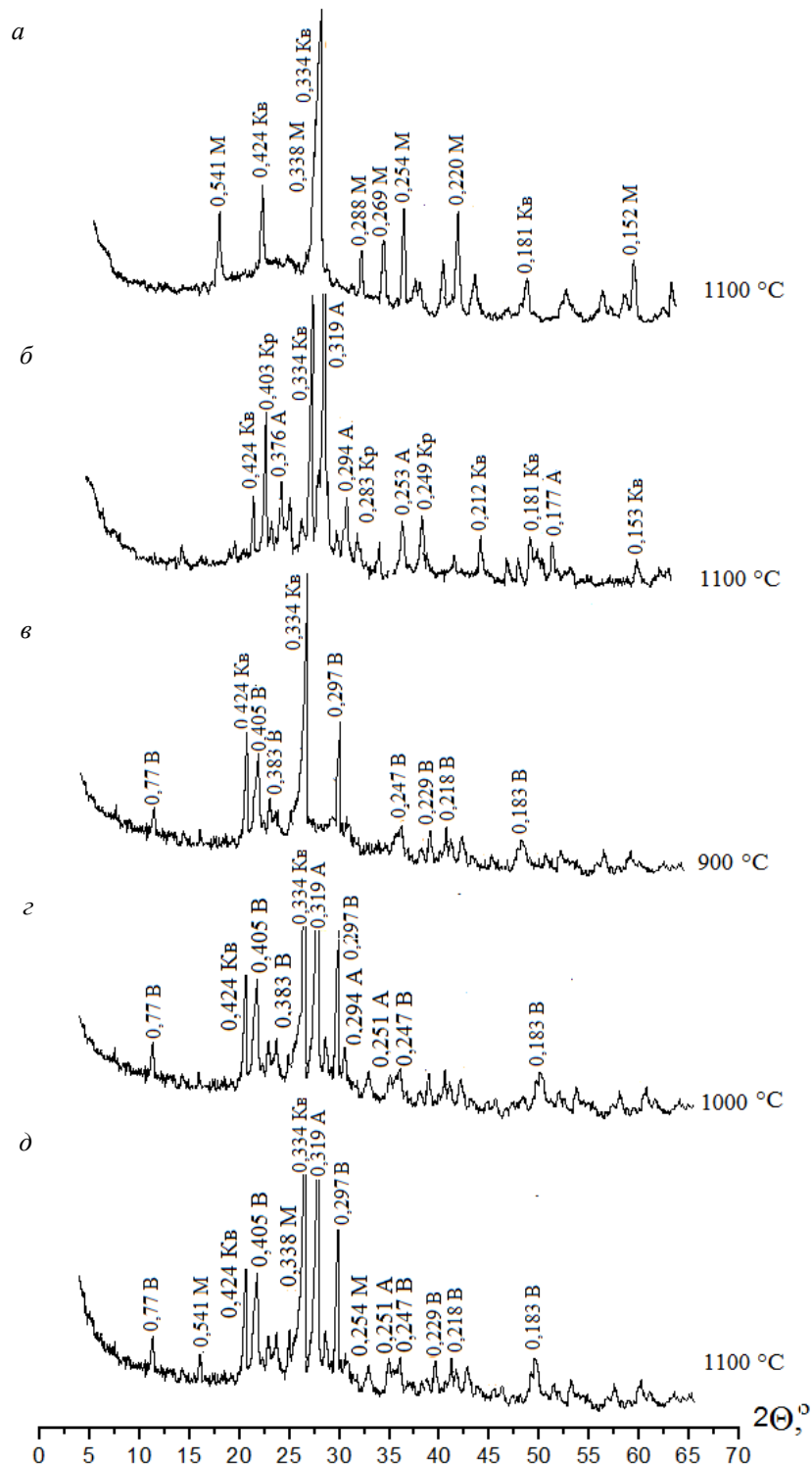


Рис. 4. Дифрактограми випалених зразків іванцівської глини (а), глини з добавкою кремню і карбонату кальцію (б) та глини з добавкою 30 % мас. тобермориту (в, г, д), де А – анортит, В – воластоніт, Кв – кварц, М – муліт

Неоднозначний вплив виявляє додаток гідросилікату кальцію також на зміну міцності при згині випалених зразків системи “глина – тоберморит” (рис. 5). Вміст у масі до 10 % тобермориту для всіх трьох температур випалу не виявляє помітного впливу на зміну показника міцності при згині. Очевидно, за невисокого вмісту тобермориту кількість новоутвореного воластоніту недостатня для компенсації деструктивного впливу процесів розкладу гідросилікатів і глинистих мінералів на процеси спікання. Подальше збільшення вмісту тобермориту до 40 % супроводжується поступовим зростанням міцності на згин. Найістотніше підвищення міцності спостерігається для зразків, випалених за температур 1050 та 1100 °С, що є додатковим підтвердженням значущості кристалізаційних процесів у формуванні структури черепка тоберморитовмісних мас.

Важливим критерієм оцінки спікання та фазоутворення під час випалу керамічних мас є характер зміни їх структурної в'язкості в ході нагрівання (рис. 6). Крива в'язкості під час нагрівання іванцівської глини типова для глин, в яких основними мінералами є каолініт та гідролюда. На кривій зміни структурної в'язкості проявляється характерний максимум в області 920–1040 °С, природу якого пов'язують з трансформацією метакаолінітової фази в первинний муліт та насиченням утвореного розтопу алюмо- та силіційкисневими структурними групами з виникненням додаткової кількості зв'язків Si–O–Si та Si–O–Al.

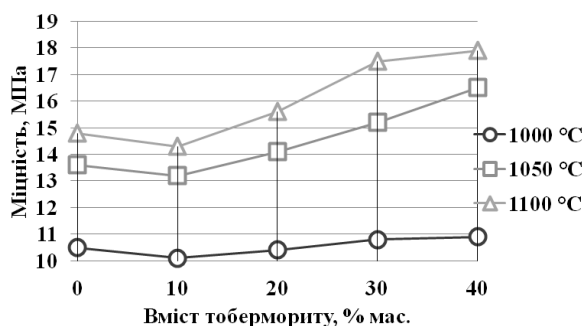


Рис. 5. Вплив вмісту тобермориту на міцність на згин випалених зразків на основі іванцівської глини

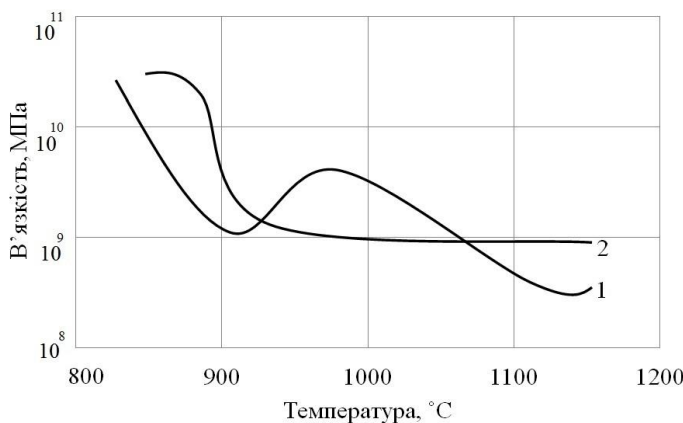


Рис. 6. Зміна структурної в'язкості мас під час нагрівання: 1 – іванцівської глини, 2 – з додатком 30 % мас. тобермориту

Для зразка з додатком тобермориту в інтервалі 850–920 °С абсолютні значення структурної в'язкості значно більші, ніж для зразка чистої глини. Як свідчать результати рентгено- та термографічних досліджень, такий характер кривої структурної в'язкості зумовлений перекристалізацією дегідратованого тобермориту до воластоніту. Виявлений під час подальшого нагрівання практично горизонтальний характер кривої в'язкості засвідчує продовження кристалізаційних процесів у системі “глина–тоберморит” за цих температур. Відзначена особливість стабільності структурної

в'язкості тоберморитоглиняної маси в широкому температурному інтервалі є визначальним критерієм для оцінювання деформаційної стійкості під час випалу керамічних плиток.

Висновки. В результаті досліджень вивчено вплив додатка синтетичного гідросилікату кальцію у формі тобермориту на процеси спікання глиняних мас. Виявлено позитивний вплив додатка тобермориту на формування кристалічної матриці кераміки, що забезпечує необхідні для керамічних плиток фізико-механічні параметри.

1. Використання гідротермальної обробки в технології отримання воластоніту / М. Г. Пона, З. І. Боровець, О. В. Кобрин, В. В. Кочубей // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2012. – № 726. – С. 303–308. 2. Формування структури низькоосновних гідросилікатів системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ з хімічними додатками при автоклавуванні / З. І. Боровець, М. Г. Пона, М. В. Чекайло, О. В. Кобрин // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2014. – № 787. – С. 59–65. 3. Електронно-мікроскопічні дослідження фазоутворень при випалі штучного тобермориту / М. Г. Пона, З. І. Боровець, О. В. Кобрин, У. Є. Ворона // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2013. – № 761. – С. 317–322. 4. Фазоутворення в системі "глина-тоберморит" при випалі / З. І. Боровець, О. В. Кобрин, В. В. Кочубей, М. Г. Пона, І. В. Солоха // Международная научно-техническая конференция "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности": тезисы доповідей. – Харьков, 2014. – С. 83–85. 5. Шихта для синтезу воластоніту: пат. на винахід 101580 UA: МПК C04B 35/03 / Пона М. Г., Боровець З. І., Солоха І. В., Кобрин О. В.; заявник і власник Національний університет "Львівська політехніка". – № 201202449; опубл. 10.04.2013, Бюл № 7.